

Technische Universität Ilmenau

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Institut für Physik

Bandversetzte Heterostrukturen für die Nutzung der heißen Ladungsträger in Solarzellen der dritten Generation

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) in Physik

vorgelegt von: Dipl.-Ing. (TU) Vitali Emelianov,

geboren am 12.10.1972 in Wolschski der Wolgograd-Oblast, Russland

Erstbetreuer: Prof. Dr. habil. Igor Konovalov (Ernst-Abbe-Hochschule Jena)

Kooperativer Betreuer: Prof. Dr. habil. Gerhard Gobsch (Technische Universität Ilmenau)

Gutachter: Prof. Dr. habil. Igor Konovalov

Univ.-Prof. em. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch

Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Hannappel

Tag der Einreichung: 09.05.2018

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04.07.2019

Die vorliegende Arbeit wurde gefördert im Rahmen der Thüringer Landesgraduiertenschule

PhotoGrad

und kooperativ ausgeführt am Fachbereich SciTec der Ernst-Abbe-Hochschule Jena

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2019000722

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert Ergebnisse der experimentellen Prüfung des originalen Konzepts für eine Heißladungsträgersolarzelle. Die zu entwickelnde Solarzelle soll einen Energiegewinn durch fotogenerierte Heißladungsträger nachweisen und somit einen neuartigen Ansatz für die Weiterentwicklung effizienterer Solarzellenaufzeigen aufzeigen. Zwei Prototypstrukturen auf der Basis von $\text{Au:Zn/InP/PbSe/ZnO:Al}$ und $\text{Ag/ZnTe/PbSe/ZnO:Al}$ wurden mit kosteneffektiven Technologieprozessen hergestellt. Die Bandversätze und der Kristallaufbau in einer neuartigen heteroepitaktischen ZnTe/PbSe -Struktur wurden bestimmt und publiziert. Die gesamte Bänderanordnung der beiden Prototypzellen wurde rekonstruiert und analysiert. Beide Prototypzellen wurden sowohl mit klassischen als auch mit einer neuartigen Doppelstrahlmessmethode charakterisiert. In der zweiten Doppelheterostruktur wurde eine höhere Ausbeute an Heißladungsträgern festgestellt und diese begründet. An diesem zweiten Prototyp wurde unter natürlicher Sonnenbeleuchtung und bei Raumtemperatur eine Leerlaufspannung größer als die Bandlücke des Absorbers ermittelt. Dieses für Heißladungsträgersolarzellen charakteristische Verhalten wurde mit weiteren unabhängigen Messungen bestätigt. Die für den zweiten Solarzellenprototyp ungewöhnlichen Kennlinien erforderten eine neue Interpretation der Dynamik der Heißladungsträger auf Basis der Kinetischen Transporttheorie und der Thermoelektrizitätstheorie. Beide Modelle wurden anhand der bisher bekannten Phänomene betrachtet und in der vorliegenden Arbeit präsentiert.

Abstract

This thesis presents results of the experimental test of the original concept for a novel solar cell. This solar cell must confirm the energy exploitation of the photogenerated hot carriers and justify a new approach for the further development of the more efficient solar cells. The prototype structures, such as $\text{Au:Zn/InP/PbSe/ZnO:Al}$ and $\text{Ag/ZnTe/PbSe/ZnO:Al}$, were produced using the cost-effective technologies. The band offsets and crystal structure in a previously unknown heteroepitactic ZnTe/PbSe structure were determined and published. The complete band arrangement in the both prototype cells was reconstructed and analysed. Both prototype cells were characterized with the classical methods and with a novel double-beam method. The more effective conversion yield of the hot carriers was noted in the second double heterostructure and reasoned. In this prototype was detected an open circuit voltage greater than the band gap of its absorber under natural sunlight illumination and room temperature. This characteristic behaviour for the HC solar cells was confirmed further by the independent measurements. The unusual for the solar cells IV characteristic of the second prototype has called a new interpretation of the hot carriers dynamics based on the kinetic transport and thermoelectricity theories. Both models have been considered based on the actual known phenomena and are presented in the thesis presented below.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Der Photovoltaikeffekt	4
2.2	Effizienz einer idealen Solarzelle	9
2.3	Evolution der fotogenerierten Ladungsträger in Halbleitern.....	10
2.4	Das Arbeitskonzept der neuen Hot-Carrier-Solarzelle	13
2.5	Konzeptanalyse	15
2.5.1	Solarzelle als Heiß-Emitter-Wandler	15
2.5.2	Solarzelle als thermoelektrischer Wandler	17
3	Laborequipment, Technologien und Messmethoden.....	25
3.1	Probenkonstruktion.....	25
3.2	Herstellungsmethoden.....	29
3.2.1	Chemische Badabscheidung	29
3.2.2	Elektrochemische Badabscheidung.....	30
3.2.3	Magnetronzerstäubung.....	41
3.3	Feinanalysemethoden	43
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	44
3.3.2	Diffraktometrie der Rückstreuelektronen.....	45
3.3.3	Röntgenspektroskopie.....	46
3.3.4	Spektrometrie im sichtbaren und im Infrarotbereich	52
3.4	Optoelektrische Analyse.....	55
3.4.1	Dunkel- und Hellkennlinien	55
3.4.2	Spektrale Empfindlichkeit und Quanteneffizienz	58
3.4.3	Zweistrahlmethode	59
4	Entwicklung der Herstellungstechnologie von neuen HC-Solarzellen	61
4.1	Chemische Badabscheidung von Bleiselenid auf Glas- und Saphirsubstraten.....	61
4.1.1	Lösungen für chemische Abscheidung und Nassätzen von Bleiselenid	63
4.1.2	Substrate für die chemische Abscheidung von Bleiselenid	63
4.1.3	Chemische Badabscheidung und selektives Ätzen der PbSe-Schichten.....	64
4.1.4	Eigenschaften von CBD-PbSe-Schichten.....	69

4.2	Sputtern von isolierenden und leitenden Oxiddünnschichten	75
4.2.1	Ermittlung der Beschichtungsrate	77
4.2.2	Eigenschaften der Oxiddünnschichten	78
4.3	Eigenschaften der PbSe/ZnO-Heterostrukturen	78
4.3.1	Bandversatz am PbSe/ZnO-Heteroübergang	78
4.3.2	Elektrooptische Eigenschaften der PbSe/ZnO-Heterostruktur	81
4.4	Unterpotenzialabscheidung von PbSe auf InP-Kristallsubstraten	82
4.4.1	PbSe-Elektroabscheidung auf n-dotierte InP-Substraten	82
4.4.2	PbSe-Elektroabscheidung auf p-dotierten InP-Substraten	89
4.5	Eigenschaften der InP/PbSe-Heterostrukturen	93
4.5.1	Struktur und chemische Zusammensetzung der n-InP/PbSe-Strukturen	93
4.5.2	Struktur und chemische Zusammensetzung der p-InP/PbSe-Strukturen	96
4.5.3	Bandversatz am InP/PbSe-Heteroübergang	98
4.5.4	Kennlinien von InP/PbSe-Heterostrukturen	103
4.5.5	Doppelstrahlanalyse von n-InP/PbSe-Heterostrukturen	105
4.6	Der erste Prototyp der HC-Solarzelle	114
4.6.1	Herstellung der p-InP/PbSe/ZnO-Heterostruktur	114
4.6.2	Optoelektrische Eigenschaften der p-InP/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur	115
4.7	Der zweite Prototyp der HC-Solarzelle	120
4.7.1	Vorbereitung der ZnTe-Substrate	121
4.7.2	PbSe-Elektroabscheidung auf p-dotierten ZnTe-Substraten	122
4.7.3	Eigenschaften der p-ZnTe/PbSe-Heterostrukturen	125
4.7.4	Herstellung der p-ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostrukturen	132
4.7.5	Elektrooptische Eigenschaften der p-ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostrukturen	133
5	Zusammenfassung und Ausblick	143
6	Danksagung	145
7	Eigene Veröffentlichungen	146
8	Literatur	148
9	Appendix	160

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Abkürzung/Symbol	Bedeutung, Größe/Einheit
A	Fläche, m ²
A*	Richardson-Konstante: $1,20173 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AM	Astronomische Luftmasse (eng. Air Mass), a. u.
C	Konzentration, mol·l ⁻¹
CBD	eng. Chemical Bath Deposition, Nassbadabscheidung
CdTe	Cadmiumtellurid
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
COD	eng. Crystallography Open Database
CuFeS ₂	Chalkopyrit
\vec{E}	Vektor des elektrischen Feldes, $ \vec{E} = V \cdot m^{-1}$
E	Energieniveau in J oder Potenzial in V: ist angedeutet mit den bestimmten Indizes
EBSD	eng. Electron backscatter diffraction, Elektronenrückstreubeugung
E _c , LB	Niveau der Leitungsbandkante, Leitungsband
ED	eng. Electrodeposition, elektrochemische Nassbadabscheidung
EDS, EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E _G	Bandlücke, Abstand zwischen Leitungsband- und Valenzbandkante, eV
EUPD	Potenzial der Unterpotenzialabscheidung (Reduktion der festen Phase), V
E _v , VB	Niveau der Valenzbandkante, Valenzband
FF	Füllfaktor einer Solarzelle
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GaAs	Galliumarsenid
h	Planck'sches Wirkungsquantum: $6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
HC, HCSC	Heißladungsträger, Heißladungsträgersolarzelle
HE	Herausgeschlagene Elektronen
hν	Quant der EM-Strahlung, Photon, J
\mathfrak{S}_0 , $\mathfrak{S}(x)$	Bestrahlungsstärke, Lichtintensität der Sonne, W·m ⁻²
I	Intensität oder elektrischer Strom, A: ist angedeutet mit den bestimmten Indizes
ICSD	eng. Crystal Structure Database
InP	Indiumphosphid
IR	Infrarote EM-Strahlung
IV	Strom-/Spannung-Verlauf oder Kennlinie

Abkürzung/Symbol	Bedeutung, Größe/Einheit
J_n, J_p	Einzelne Stromkomponente, Ströme der Elektronen und Löcher, A
k_B	Boltzmann-Konstante: $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Me	Metall, angedeutet mit den bestimmten Indizes
N_A	Avogadro-Konstante: $6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Idealitätsfaktor einer Diode, angedeutet mit den bestimmten Indizes, a. u.
n	Ladungsträger-Dichte, m^{-3}
P	Leistung, W oder als $P(\lambda)$ – spektrale Leistungsdichte $\text{W} \cdot \text{Hz}^{-1}$
PbSe	Bleiselenid
PE	Primär-Elektronen
PV	Photovoltaik
q	Elementarladung: $1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Q	Wärme, Enthalpie, J
R	Elektrischer Widerstand, angedeutet mit den bestimmten Indizes wie u., Ohm
RE	Rückstreuielektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R_S, R_P	Serienwiderstand, Parallelwiderstand, Ohm
s	Entropie, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
SE	Sekundärelektronen, angedeutet mit den bestimmten Indizes
SHE, NHE	Standard- oder Normalwasserstoffelektrode
Si	Silizium
S_n, S_p	Seebeck-Koeffizienten (n- und p-dotierten Halbleiter), $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
$SUNs-V_{OC}, -I_{SC}$	Quasistationäre Messmethode der Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom
SZ oder SC	Solarzelle (eng. solar cell)
σ	Elektrische Leitfähigkeit, S
T	Temperatur, K
UV	Ultraviolette EM-Strahlung
V	Potenzialdifferenz/Spannung, V, angedeutet mit den bestimmten Indizes
VIS	Sichtbare EM-Strahlung
V_T, V_{Licht}, V_{OC}	Temperatur-, Foto-, Leerlaufspannung, V
x_{DS}	Tiefe der Doppelschicht im Elektrolyten, m
XPS	Röntgenfotoelektronenspektroskopie
x_{RLZ}	Tiefe der Raumladungszone im Halbleiter, m
ZAO	Zinkaluminiumoxid: ein transparentes n-leitendes Werkstoffgemisch
ZnO	Zinkoxid
ZnTe	Zinktellurid
η	Wirkungsgrad, a. u.
λ	Wellenlänge, $\text{Hz}^{-1} = \text{m}$
ν	Lichtfrequenz, $\text{Hz} = \text{m}^{-1}$
Φ	Strahlungsleistung oder Fluss, W·s, angedeutet mit den bestimmten Indizes

1 Einleitung

Die Welt der Solarzellen ist vielfältig. Es gibt jedoch eine etablierte Einordnung der verschiedenen Typen von Photovoltaikstrukturen in drei Generationen [1]. Zur ersten Generation gehören die konventionellen Solarzellen auf der Basis von mono- oder polykristallinem Silizium. Sie zeichnen sich durch einen mittleren Wirkungsgrad und eine relativ aufwendige Produktion aus und werden derzeit weltweit überwiegend eingesetzt. Maximale unter Laborbedingungen registrierte Effizienzdaten lagen zu Beginn der Forschungsaktivitäten im Jahr 2014 bei 20,8 % für polykristallines und 25,6 % für monokristallines Silizium. Aufgrund des bisher international geleisteten enormen Forschungsaufwandes auf allen Ebenen der Wertschöpfungskette unterscheiden sich die ermittelten maximalen Laborwerte bei Si-Solarzellen nur um wenige Prozent von den theoretisch möglichen Grenzwerten. Ihr Gesamtanteil an der weltweiten Produktion beträgt zurzeit etwa 91 % von allen Solarzellen mit 36 % für monokristallines und 55 % für polykristallines Silizium [2].

Die Dünnschichtsolarzellen auf Glas- oder Foliensubstraten, die entweder aus amorphen bzw. polykristallinen Halbleitern aufgebaut sind, werden in der Photovoltaikhierarchie bei der zweiten Generation angeordnet. Typische Werkstoffe der Solarzellen sind Silizium (Si), Galliumarsenid (GaAs), Cadmiumtellurid (CdTe), Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS), Chalkopyrit (CuFeS_2) oder die besonderen Perowskite. Die Produktion der Dünnschichtsolarzellen ist zwar einfacher als die der konventionellen Solarzellen, doch ihr Wirkungsgrad ist derzeit noch niedriger. Sie werden meist dort eingesetzt, wo das Preis-Leistungs-Verhältnis von Solarzellenfläche ($\text{US\$}/\text{Wp}$ = US-Dollar pro Watt-Peak) sehr wichtig ist. Die im Labor ermittelten Maximalwerte für Solarzellen der zweiten Generation lagen im Jahr 2014 bei etwa 20 %. Ihr Anteil an der gesamten Produktion beträgt aktuell ca. 9 % [3].

Zur dritten Generation gehören besonders aufgebaute Dünnschichtsolarzellen, z. B. die gestapelten Mehrfachsolarzellen, oder Strukturen, die andere physikalische Phänomene ausnutzen. Die Effizienz dieser Strukturen kann weit über derjenigen der besten Solarzellen der ersten Generation liegen. Darüber hinaus scheint das angestrebte Ziel von 0,5 bis 0,2 $\text{US\$}/\text{Wp}$ mit diesen Zellen erreichbar. Diese Art von Solarzellen wird zurzeit weltweit nur in wenigen Laboren erforscht, daher ist es kaum zu überraschend, dass in der Photovoltaik der dritten Generation immer noch ein erheblicher Forschungsaufwand geleistet werden muss [4]. Die ersten Schritte in diese Richtung sind dennoch äußerst vielversprechend. Die Mehrfachsolarzellen der Sharp Corporation auf der Basis von InGaP/GaAs/InGaAs-Heterostrukturen haben im Labor einen Wirkungsgrad von 37,9 % unter konzentriertem Sonnenlicht erreicht [5]. Eine ähnlich aufgebaute Mehrfachsolarzelle von Soitec/CEA/FhG-ISE auf der Basis der Verbund-Heterostrukturen GaInP/GaAs und GaInAsP/GaInAs zeigte unter mehr als 500-fachem Sonnenlicht im Labor bis jetzt die welthöchste Effizienz von 44,7 % [6]. Obwohl die letztgenannten Solarzellen

1 Einleitung

mit enormem Aufwand und Herstellungskosten produziert wurden, verfügen sie beide über typische Merkmale von Solarzellen der dritten Generation:

1. Eine Dünnschichtstruktur,
2. Raumtrennung der Ladungsträger mittels Heteroübergängen und/oder Tunnelbarrieren,
3. Heterostrukturen bzw. „tailored materials“ und
4. Strukturen mit gestapelten mehrfachen Absorbern (optional).

Aktuell werden mehrere Solarzellenkonzepte der 3. Generation erforscht, die die o. g. Merkmale aufweisen. Außer den Mehrfachsolarzellen befinden sich die sog. Multiband- bzw. Störstellenstrukturen [7–9], die Konzepte zur Ausnutzung der Ladungsträgermultiplikation [10], die Ansätze auf der Basis von Exzitonen [11, 12] oder aus dem Bereich der klassischen Thermophotovoltaik [13–15] sowie die unterschiedlichen Entwürfe und Vorstellungen von Heißladungsträgersolarzellen (oder HC solar cells) [16–26] in der Entwicklung. Dem Entwurf einer speziellen HC-Solarzelle ist auch die vorliegende Arbeit gewidmet.

Ross und Nozik hatten bereits im Jahre 1982 einen ersten Ansatz zu den HC-Solarzellen postuliert [27]. Sie beschrieben einen Solarkonverter mit zwei Bändern, der thermisch von der Umgebung entkoppelt war. In diesem System werden mit den im Solarzellenabsorber zugeführter Photonen die Ladungsträger bis zu einem Zustand angeregt, welcher eine wesentlich höhere Energie als die Umgebungstemperatur aufweist. Solche Elektronen und Löcher werden des Weiteren als „heiße Ladungsträger“ bezeichnet. Die Heißladungsträger sollen sich in einem anderen Teil des Solarkonverters abkühlen, wo, laut der Energieerhaltungssatz, ihre effektive Masse kleiner wird. Dazu wird eine energetische Selektivität des Sonnenlichtkonverters benötigt. Gelingt es dem Konverter, die Ladungsträger mit einer solchen höheren Energie bis zu den Kontakten ohne Energieverluste abzuführen, ist ein Wirkungsgrad bis zu 65 % bis 67 % allerdings nur unter diffuser Beleuchtung denkbar [37]. Die gleiche Effizienz wird auch eine Solarzelle mit unendlich vielen kontinuierlich und konsequent abnehmenden Bandlücken aufweisen. Dieses Phänomen beruht auf einer stark verlangsamten Ladungsträgerrelaxation bzw. dem Verharren der Heißladungsträger für eine kurze Zeit in einem metastabilen Zustand [29]. Im 1989 wurde die Thermodynamik der Strahlenumwandlung in Solarzellen von Landsberg und Baruch erneuert berechnet [29]. Dabei haben sie bei einer größtmöglichen Sonnenkonzentration eine maximale Temperatur der Ladungsträger im Wert von 2470 K ermittelt. Unter den Bedingungen wird ein maximaler Wirkungsgrad von 85 % theoretisch möglich. Bei der Weiterentwicklung der o. g. Idee hat P. Würfel im Jahr 1997 das klassische Konzept der HC-Solarzellen weiter vertieft [30] und als Randbedingungen die Abwesenheit einer inneren Photonenstreuung sowie eine Fermi-Dirac-Verteilung der Ladungsträgerenergien in den Bändern postuliert. Dabei hat er die jetzt klassische Bandanordnung einer Doppelheterostruktur mit einem Absorber zwischen den versetzten schmalbandigen Halbleiterschichten beschrieben.

1 Einleitung

Im Jahre 2010 wurde das klassische HC-Solarzellenkonzept von Le Bris und Guilemoles weiterentwickelt [31]. Ihr Modell liefert eine genauere theoretische Beschreibung der Thermalisierungsprozesse im Absorber und erweitert das klassische Konzept mit den Kontaktverlusten. Mit Thermalisierung (eng. thermalisation) bezeichnet hier einen Äquilibrierungsvorgang im Absorber, um einen Energieverlust beim Geschwindigkeitsausgleich zwischen den energiereichen und energiearmen Ladungsträger zu betonen. In der zweiten Hälfte des Jahres 2015 wurde das klassische HC-Solarzellenkonzept mit einem thermoelektrischen Anteil von Limpert et al. [32] in der Theorie ergänzt. In diesem Modell wurde eine Reversibilität der Heißladungsträgerextraktion erarbeitet und damit eine erweiterte Definition für die Effektivitätsgrenzen von HC-Solarzellen beschrieben. Diese Berechnung hat sich jedoch explizit auf interne Prozesse in der HC-Solarzelle konzentriert. Dabei wurden Details der optischen Kopplung der Sonne und der Solarzelle bzw. die thermoelektrischen Phänomene im Absorber ausgeschlossen. Außerdem wurde die klassische HC-Solarzelle nur im Leerlaufbetrieb betrachtet. Zeitgleich wurde bei der Arbeitsgruppe von Takeda [33] ein balanciertes Modell der klassischen HC-Solarzelle entwickelt, welches die Thermalisierungszeit und die Äquilibrierungszeit der Ladungsträger berücksichtigt und eine Verbindung zwischen dem Wirkungsgrad der HC-Solarzelle und der selektiven Breite bzw. der Leitfähigkeit der energieselektiven Kontakte herstellt. Bis dato kann festgestellt werden, dass eine vollständige Verwirklichung vom klassischen Konzept der HC-Solarzelle noch immer aussteht. Bisher ist es keiner der genannten Forschungsgruppen gelungen, einen funktionsfähigen Prototyp bzw. ein vollständiges Modell der HC-Solarzelle zu präsentieren.

In der vorliegenden Promotionsarbeit wird im Abschnitt 2.4 ein neuartiges Konzept für eine Heißladungsträgersolarzelle vorgestellt. Im Abschnitt 2.5 wird das Konzept aus Sicht der thermionischen Emissions- bzw. Diffusionstheorien und des Seebeck-Effekts betrachtet. Die Laborausstattung und die Fertigungs- bzw. Analysenmethoden werden in Abschnitt 3 präsentiert. Dort werden kurz die dazugehörigen Aspekte diskutiert, welche für das Verständnis der vorliegenden Forschungsarbeit wichtig sind. Die Herstellung und Untersuchung der Dünnschichtstrukturen aus den unterschiedlichen Verbindungshalbleitern und die Entwicklung von Herstellungstechnologie der neuen HC-Solarzellen werden in Kapitel 4 erläutern. Bei der Ermittlung einer effektiven Fertigungstechnologie wurde allgemein angestrebt, umweltfreundlich und kosteneffizient zu bleiben. Das Hauptkriterium beim Vergleich der verschiedenartigen Proben ist die Ausbeute der Energie von Heißladungsträgern unter Raumtemperatur und bei natürlichem Sonnenlicht. Die Herstellung von Solarzellenprototypen wird in den Abschnitten 4.6 und 4.7 beschrieben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die allgemeinen Begriffe der Photovoltaik eingeführt, die den angewandten Mess- und Analysemethoden in der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen. Des Weiteren erfolgt eine Erläuterung der besonderen Grundlagen der Photovoltaik der 3. Generation, um eine Einführung in das Konzept der zu entwickelnden Solarzelle zu geben. Abschließend wird das Arbeitskonzept anhand der Glühemissions- und Thermoelektrizitätstheorien analysiert.

2.1 Der Photovoltaikeffekt

Die physikalische Grundlage der direkten Energieumwandlung in den Solarzellen (SC) basiert auf dem sog. inneren fotoelektrischen Effekt, welcher als photovoltaischer (PV-)Effekt bekannt ist. Dieser beschreibt die Entstehung eines lichterzeugten elektrochemischen Potentials (im Folgenden: Photospannung) in einer sog. Photovoltaikstruktur. In der Basis solchen Strukturen liegen z. B. die besonders gewachsener Kristalle oder die fremden, aber physikalisch verbundene Werkstoffe, die unterschiedlichen Typen der Leitfähigkeit aufweisen. Die Besonderheit von Halbleiter besteht darin, dass aufgrund einer gezielten chemischen Zusammensetzung im selben Material die Gradienten des elektrochemischen Potentials in unterschiedlicher Stärke und Richtung erzeugt werden können. Der Bereich ist als eine Raumladungszone bekannt und kann entweder mit einem homogenen Werkstoffübergang (pn-Homoübergang) in demselben Material (klassische Solarzellen) oder mit einem sprunghaften Heteroübergang zwischen zwei fremden Werkstoffen oder Werkstoffphasen (pn-Heteroübergang) erzeugt werden. Entlang des Gradienten entsteht ein eingebautes elektrische Feld \vec{E} , welches dann immer und wieder die generierten freien Ladungsträger abhängig von ihrer Ladung in die zwei unterschiedlichen Richtungen lenkt (Abbildung 2.1 a). Damit wird ein fotoelektrischer Strom (Fotostrom) generiert. In den Solarzellen wird jedoch nicht die gesamte Lichtenergie der Sonne ausgenutzt. Die Sonnenenergie besitzt die spektrale Verteilung eines Schwarzen Körpers [35], daher verfügen die Sonnenlichtphotonen über Wellenlängenbeträge, welche der Planck'schen spektralen Verteilung entsprechen und die unterschiedliche Energiebeiträge liefern. Zusätzlich reflektiert und absorbiert die Atmosphäre auf dem Weg zum Erdboden ca. 52 % des Sonnenlichtes [36], welche dann zur Erzeugung von Energie in der Solarzelle nicht mehr zur Verfügung stehen. Weiterhin trifft die Sonnenstrahlung mit dem Photonenfluss Φ auf die Arbeitsoberfläche der Solarzelle A , sodass nur die Bestrahlungsstärke $\mathfrak{S}_0(h\nu) = d\Phi/dA$ bei der Solarzelle genutzt werden kann. Dabei bezeichnet die Strahlungsleistung eine integrale Summe der spektralen Dichte aller anwesenden Lichtfrequenzen u des terrestrischen Anteils des Sonnenlichtes. Dabei wird wieder ein Teil des Lichtes an der Solarzellenoberfläche zurück zur Sonne reflektiert. Der eingekoppelte Anteil nimmt innerhalb der Solarzelle mit zunehmender Eindringtiefe ab (Abbildung 2.1). Wenn die Lichtaufnahme fläche der Solarzelle mit ihrem wirkenden Querschnitt gleich ist, kann die Bestrahlungsstärke weiter mit der Lichtintensität $I_0(h\nu)$ ersetzt werden. Die Intensitätsabfall

entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtes wird mit dem sog. Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben (s. Abbildung 2.1 rechts): $I(x) = I_0 e^{-a(x_2 - x_1)}$. Die Absorptionstiefe $d = x_2 - x_1$ bezeichnet hier einen Bereich der Solarzelle, wo der nützliche Teil des Sonnenlichtes umgewandelt wird. Normalerweise liegt der Bereich innerhalb der Raumladungszone. Das Absorptionsvermögen eines Werkstoffes bildet sein wellenlängenspezifischer Absorptionskoeffizient $a = a(h\nu)$ ab. Dies hängt vom Abstand zwischen Valenz- bzw. Leitungsband (Abbildung 2.2, die Bandlücke $E_G = E_C - E_V$) innerhalb des Werkstoffes ab. Abbildung 2.1 zeigt den klassischen Querschnitt einer vereinfachten Solarzelle (links) mit einem einzelnen pn-Homoübergang sowie das Lichtabsorptionsprofil einer allgemeinen Solarzelle, wobei Me_1 einen strukturierten negativen und Me_2 einen vollständigen positiven Metallaußenkontakt darstellen. Die hochdotierten n^- - und p^+ -Bereiche bilden die ohmschen Kontakte zum pn-Übergang. Da auch die Lichtintensität $I_0(h\nu)$ spektral abhängig ist, gestaltet sich die Absorptionstiefe der Photonen unterschiedlich. Die hochenergetischen Photonen werden stärker als die niederenergetischen absorbiert.

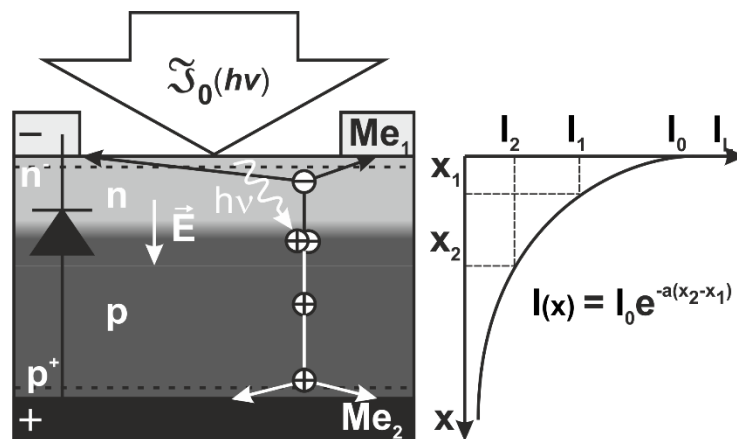


Abbildung 2.1 Eigene Darstellung des Querschnitts und des Lichtabsorptionsprofils einer klassischen Solarzelle mit einem einzelnen pn-Homoübergang als eine flächige Fotodiode

Die am meisten verbreiteten Solarzellen bestehen aus Silizium mit einer Bandlücke von $E_G = 1,12$ eV (bei 300 K) und können ideal nur ca. 77 % des einfallenden Lichts zwischen UV- (Ultraviolett, $\lambda > 0,2 \mu\text{m}$) und NIR-Bereich (Nah-Infrarot, $\lambda < 1,1 \mu\text{m}$) absorbieren. Ein grundlegender Nachteil der üblichen Solarzellen auf Basis der relativ breitbandigen Halbleiter besteht im Verlust eines wesentlichen Anteiles vom Spektrum der terrestrischen Sonnenenergie. Diese Energie wird nicht mehr in der Solarzelle genutzt und trägt selbst meistens zu den weiteren Verlusten bei. Besonders wichtig dabei ist das Verhältnis von Generation und Rekombination der Ladungsträger. In Abbildung 2.2 sind die Verlustmechanismen in Solarzellen der ersten und zweiten Generation dargestellt. Die 1 und 1' bilden den Ausgleich der überschüssigen Energie der gerade generierten heißen Ladungsträger in Wechselwirkung mit den anderen freien Ladungsträgern und dem Kristallgitter oder die Thermalisierungsverluste (ca. 15 %) ab. Im pn-Übergang (s. 2 und 2') des Halbleiters mit $E_G = 1,0$ eV rekombinieren nach Shockley und Queisser ca. 37 % und für Halbleiter mit $E_G = 1,3$ eV gehen über die Bandkanten ca. 25 % Fotoladungsträger verloren [35]. An den Kontakten 3 und 3' und über die Bandkanten (radiative Verluste 4)

verlieren die Solarzellen noch einen weiteren Teil ihrer Energie. Der Energieverlust an den Halbleiterdefekten 4' ist der zweithäufige Verlustmechanismus in den Solarzellen und trägt den Namen Shockley-Read-Hall oder SRH-Rekombination. Nach allen Verlustabzügen in den Solarzellen bleibt zur Nutzung nur die Differenz zwischen den zwei p- und n-Ferminiveaus: $\Delta E_F = E_{Fn} - E_{Fp}$ (Abbildung 2.2).

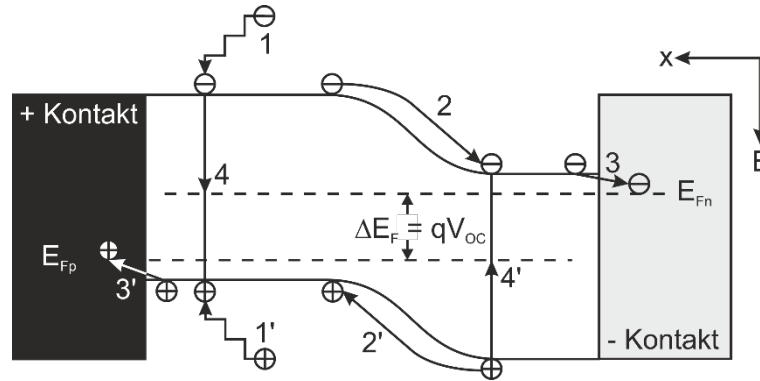


Abbildung 2.2 Verlustmechanismen in Solarzellen der ersten und der zweiten Generation [1]

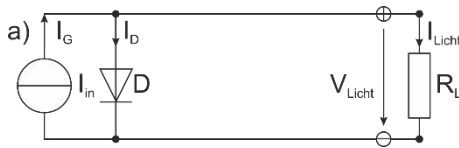
Diese Differenz erzeugt auf den beiden Seiten der Solarzelle bzw. an den Solarzellenkontakten eine Potenzialdifferenz, welche als Leerlaufspannung $V_{OC} = \Delta E_F / q$ mit q als Elementarladung bekannt ist. Die meisten Solarzellen sind ähnlich wie die großflächigen Fotodioden aufgebaut (s. Abbildung 2.1), sie werden allerdings nicht als Strahlungsdetektoren, sondern als elektrische Leistungsquellen betrieben. Dies führt jedoch zu der Annahme, dass sie im Dunkelbetrieb auch über die Diodenkennlinien wie die 2.1.1 und 2.1.2 verfügen müssen [38]. Unter angelegter Spannung V wird der Dunkelstrom I dieser Diode dann Rekombinationsverluste abbilden. Das Verhältnis $V_T = k_B T / q$ ist als Temperaturspannung bekannt und beträgt bei einer Raumtemperatur V_T (300 K) ≈ 25 mV. Der Strom I_0 bezeichnet hier den Sperrstrom einer Fotodiode im Dunkelbetrieb und wird auch Dunkelsättigungsstrom genannt. Die bekannten Verlustmechanismen können im Ersatzschaltbild des Solarzellenmodells als Bauelemente dargestellt werden. Es gibt eine Reihe von etablierten Vereinfachungen, die oben in der Abbildung 2.3 und den Gleichungen 2.1.1 bzw. 2.1.2 erläutert sind. Innerhalb der Modelle repräsentiert das Element I_{in} eine innere Stromquelle, welche unter Beleuchtung einen gesamten Generationsstrom I_G erzeugt, der sich für eine vorgegebene Luftmasse (z. B. Air Mass 1) aus dem Produkt der Elementarladung q und der Anzahl der absorbierten Photonen mit einer Energie $h\nu \geq E_G$ im Sonnenspektrum wie folgt bestimmen lässt:

$$I_G = q\Phi A(1 - R)(1 - e^{-a(h\nu)d}) \quad (2.2)$$

Dabei ist Φ der Photonenfluss durch die Solarzellenfläche A pro Zeit, R ist der reflektierte Anteil des Lichtes und der fünfte Term bildet den absorbierten Lichtanteil in der Raumladungszone (s. Abbildung

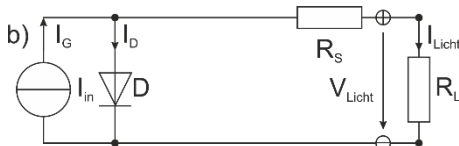
2 Grundlagen

2.1) ab. Für die Beschreibung eines Lawinendurchbruches im Sperrstrombetrieb kann die Stromquelle I_{in} durch eine spannungsgesteuerte Stromquelle ersetzt werden. Die Dioden D , D_1 und D_2 modellieren die Raumladungszone der Solarzelle (Abbildungen 2.1 und 2.2).



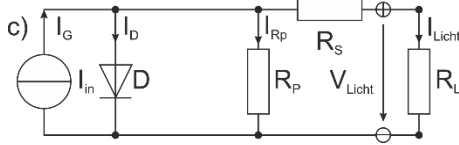
$$I_{Licht} = I_G - I_0 \left(e^{\frac{V_{Licht}}{n \cdot V_T}} - 1 \right) \quad (2.1.1a)$$

$$V_{Licht} = n V_T \ln \left(\frac{I_G + I_0 - I_{Licht}}{I_0} \right) \quad (2.1.2a)$$



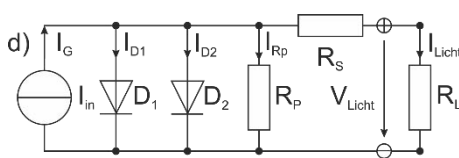
$$I_{Licht} = I_G - I_0 \left(e^{\frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{n \cdot V_T}} - 1 \right) \quad (2.1.1b)$$

$$V_{Licht} = n V_T \ln \left(\frac{I_G + I_0 - I_{Licht}}{I_0} \right) - I_{Licht} R_S \quad (2.1.2b)$$



$$I_{Licht} = I_G - I_0 \left(e^{\frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{n \cdot V_T}} - 1 \right) - \frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{R_P} \quad (2.1.1c)$$

Explizite Lösung für $V_{Licht}(I)$ bleibt hier unbekannt



$$I_{Licht} = I_G - I_{01} \left(e^{\frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{n_1 \cdot V_{T1}}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{n_2 \cdot V_{T2}}} - 1 \right) - \frac{V_{Licht} + I_{Licht} R_S}{R_P} \quad (2.1.1d)$$

Explizite Lösung für $V_{Licht}(I)$ bleibt hier unbekannt

Abbildung 2.3 Eigene Darstellung von Ersatzschaltbildern im Rahmen der unterschiedlichen Ein- bzw. Zweidiodenmodelle einer Solarzelle unter Beleuchtung [39]. a) ideales Modell mit $n = 1$; b) vereinfachtes Eindiodenmodell mit $1 < n < 2$; c) fortgeschrittenes Eindiodenmodell mit $1 < n < 2$; d) Zweidiodenmodell mit $n_1 = 1$ und $1 < n_2 < 2$

Sie besitzen die sog. Idealitätsfaktoren n , n_1 und n_2 (auch als Emissionsfaktoren bekannt) und leiten die Rekombinationsströme I_D , I_{D1} und I_{D2} durch. Der Idealitätsfaktor n gibt an, wie weit die Kennlinie einer realen Solarzelle von der einer idealen Fotodiode abweicht. Physikalisch gesehen ist er ein Maß für die Rekombinationsprozesse (Abbildung 2.2, Phänomene 2 und 2') oder allgemeiner formuliert für die Ladungsträgerlebensdauer im Halbleiter. Der Parallelwiderstand R_P mit dem Rekombinationsstrom I_{Rp} repräsentiert die möglichen Leckströme in der Halbleiterstruktur oder mögliche punktuelle Defekte des Halbleiterkristalls (Abbildung 2.2, Phänomene 4 und 4'). Der Serienwiderstand R_S bildet die Verluste durch die Metallisierung bei den Solarzellenkontakten (Abbildung 2.2, Phänomene 3 und 3') sowie aufgrund der eigenen Leitfähigkeit des Halbleitermaterials ab. Während I_{Licht} den resultierenden Fotostrom bezeichnet, steht V_{Licht} für die resultierende Fotospannung einer Solarzelle. Das ideale Modell in der Abbildung 2.3 a bietet damit nur eine qualitative Kennlinienapproximation der üblichen Solarzelle. Die Eindiodenmodelle mit den Gleichungen 2.1.1 b und 2.1.1 c bieten eine bessere Approximationsqualität ihrer Kennlinien, beinhalten jedoch einige Abweichungen. Beispielsweise kann innerhalb der Gleichungen 2.1.1 b und 2.1.2 b der mathematisch korrekte Zahlenwert R_S vereinzelt negativ werden. Wenn beim Eindiodenmodell der innere Parallelwiderstand R_P berücksichtigt wird (Abbildung 2.3 c), existiert keine explizite Lösung für $V_{Licht}(I)$ in der Gleichung 2.1.2 c. Innerhalb des

Eindiodenmodells werden alle Rekombinationsströme durch die einzelne Diode D fließen. Dabei liegt ihr Idealitätsfaktor, der grundsätzlich eine Raumladungszonenausdehnung beschreibt (Abbildung 2.1), theoretisch im Bereich zwischen 1 und 2. Ist die Ausdehnung des pn-Übergangs vernachlässigbar klein, wird $n = 1$ angenommen.

Das komplexere Zweidiodenmodell mit der Gleichung 2.1.1 d [39] beinhaltet statt einer nicht idealen Diode zwei parallel in Durchlassrichtung geschaltete Dioden. Die erste Diode mit $n_1 = 1$ simuliert die direkte Rekombination in einem idealisierten pn-Homoübergang. Die zweite Diode mit $1 < n_2 < 2$ beschreibt weitere Verluste in realen Solarzellen, wie die an den punktuellen Defekten des Halbleiters (Fremdatome oder Kristallstörstellen) und an den Oberflächendefekten auftreten. Die beiden Dioden besitzen auch unterschiedliche Sperrströme I_{01} und I_{02} sowie differierende Temperaturspannungen V_{T1} und V_{T2} . Jedoch kann in der realen Solarzelle der Idealitätsfaktor stark von den theoretischen Werten abweichen und größer als 2 sein, was zum Teil durch die Grenzflächenzustände in der Bandlücke (Oberflächenrekombination) hervorgerufen wird. Die modernen Solarzellenmodelle beinhalten daher in einigen Fällen auch komplexe Subfunktionen, die die zusätzlichen Ladungsträgerkonzentrationen und Kapazitäten im dynamischen Verhalten der unterschiedlichen Strukturen innerhalb der Solarzellen beschreiben. Obwohl die Modelle der Gleichungen 2.1.1 c und 2.1.1 d fortgeschritten sind, geben beide keine expliziten Lösungen für den Fotostrom und die Fotospannung gleichzeitig. Daraus folgt die Schwierigkeit, die elektrische Leistung und die Effizienz der Solarzellen theoretisch zu beschreiben. Solche Modelle setzen für Lösungen bestimmte Grenzbedingungen voraus: den Kurzschlussstrom I_{SC} bei der Spannung $V_{Licht} = 0 \text{ V}$ und die Leerlaufspannung V_{OC} beim Strom $I_{Licht} = 0 \text{ A}$. Trotzdem haben sich diese zwei Modelle für die experimentelle Analyse der Kennlinien von klassischen Solarzellen etabliert. Die meisten Modelle, z. B. von idealen Solarzellen in den Abbildungen 2.1 bis 2.3 oder von neuen Heterostrukturen in den Abschnitten 4.5 bis 4.7, funktionieren unter der grundlegenden Voraussetzung, dass alle Feldgrößen in den Strukturen nur von einer Ortskoordinate abhängen. Aufgrund dieser Bedingung stoßen solche Modelle bei der Analyse der Experimentalwerte, z. B. im Fall einer lateralen Inhomogenität der Bestrahlung, bei elektrischer Kontaktierung oder chemischer Zusammensetzung, an ihre prinzipiellen Grenzen. Besondere Bedingungen oder Struktureigenschaften müssen auch explizit beschrieben werden. In hocheffizienten Silizium-Homoübergangsstrukturen (Passivated Emitter Rear Locally Diffused Solar Cells oder PERL) z. B. erhöht sich die Ladungsträgermenge mit der steigenden Spannung V_{Licht} . Die Ladungsträgerrekombination am hinteren Kontakt in den PERL-Zellen ist wieder spannungsabhängig und führt zu starken Abweichungen vom konventionellen Zweidiodenmodell. Auch die PV-Heterostrukturen können besser mit den Eindiodenmodellen beschrieben werden [41]. Der Idealitätsfaktor und der Sättigungsstrom werden in diesen Modellen spannungsabhängig auch komplex. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde aus o. g. Gründen bei ersten

Analyseversuchen das Eindiodenmodell der Gleichung 2.1.1 c bevorzugt. Dessen Vor- und Nachteile für die Beschreibung von experimentellen Ergebnissen werden im Abschnitt 4 ausführlich diskutiert.

2.2 Effizienz einer idealen Solarzelle

Jede Photovoltaikanlage funktioniert nur, wenn z. B. eine externe Beleuchtungsquelle durch die Photonen mit einem Absorber verbunden ist. Dabei müssen der Absorber und ein Kollektorsystem durch die Ladungsträger in Verbindung stehen. Eine isentrope Energieumwandlung ist gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die effektivste Energieumwandlung. Bei diesem Prozess wird idealerweise keine Entropie, sondern nur die Wärme übertragen. Die Wärmestrahlung der Sonne wird beim Betrieb der Photovoltaikanlage zunächst im Absorber nicht direkt in Wärme, sondern in eine Entropie der freien Ladungsträger umgewandelt. Ein Elektronengas als Arbeitsmedium unter Anfangstemperatur T_1 nimmt damit die Wärmestrahlung der Sonne auf, wodurch die kinetische Energie der Elektronen erhöht wird und die Temperatur bis auf T_2 steigt. Das Arbeitsmedium wird für die Energieabnahme zum Kollektorsystem transportiert. Dort wird das Elektronengas diese erzeugte Entropie in Form von Wärme abgeben. Die gesamte aufgenommene Energie wird an das Kollektorsystem unter Umgebungstemperatur $T_1 < T_2$ abgegeben. Dafür muss das Arbeitsgas in einem Zwischenschritt abgekühlt werden. Ein Entropieübertrag bei tieferen Temperaturen bedeutet für die Solarzellen wie auch für die anderen Wärmekraftmaschinen einen unvermeidbaren Energieverlust. Dieser begrenzt grundsätzlich auch die Ausbeute der photovoltaischen Energiekonversion mindestens mit dem Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (2.3)$$

Bei der Wärmeübertragung von der Sonne mit einer Fotosphärentemperatur von $T_S = 6000 \text{ K}$ und einer Umgebungstemperatur am Erdboden von $T_1 = 300 \text{ K}$ ergibt die Gleichung 2.3 einen Wirkungsgrad von 95 %. Obwohl die isentropen Prozesse den größten Wirkungsgrad besitzen, ist deren Energiedurchsatz verschwindend klein. Aus diesem Grund darf der Carnot-Wirkungsgrad nur als Gleichgewichtsausdruck betrachtet werden. Wenn die Gleichung 2.3 mit dem Stefan-Boltzmann-Term σT^4 (σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante) für die tatsächlich entnommene Wärmeleistung erweitert wird, ergibt sich ein theoretisch möglicher Wirkungsgrad als [42]:

$$\eta_{Theorie} = \left(\frac{\sigma T_S^4 - \sigma T_2^4}{\sigma T_S^4} \right) \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = \left(1 - \frac{T_2^4}{T_S^4} \right) \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (2.4)$$

Der $\eta_{Theorie}$ in Gleichung 2.4 wird null bei $T_2 = T_S$, da sich der Absorber dann im Strahlungsgleichgewicht mit der Sonne befindet und die gesamte absorbierte Energie wieder zur Sonne zurückstrahlt wird. Für die Energieumwandlung bleibt in dem Fall nichts mehr übrig. Bei $T_2 = T_1$ wird $\eta_{Theorie}$ ebenfalls null, weil die gesamte aufgenommene Energie zur Abfuhr der Entropie verbraucht wird. Ein $\eta_{Theorie} = 85 \%$ wird erreicht, wenn Elektronengas im Absorber bis auf $T_2 = 2480 \text{ K}$ erhitzt wird.

Sofern im PV-System mehrere spektral optimierte Absorber (je einer unter seiner optimalen Temperatur) bei $T_s = 6000 \text{ K}$ angewandt werden, lässt sich auch $\eta_{Theorie} = 86 \%$ zu erreichen [42]. Diese Überlegungen sind allerdings evidenzbezogen. In realen Solarzellen laufen dagegen Prozesse ab, welche zeitbestimmt sind (s. Abschnitt 2.3). Daher werden die Solarzellen mit einem homogenen pn-Übergang besser mit dem sog. Shockley-Queisser-Modell [37] für eine isotherme Energieumwandlung beschrieben. Fällt das übliche unkonzentrierte Sonnenlicht nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von $48^\circ \pm 0,5^\circ$ auf die Solarzelle an der Erdoberfläche, gilt für die Beleuchtungsbedingung $AM = 1,5$. Unter dieser Voraussetzung lässt sich anhand Gleichung 2.4 für eine Solarzelle mit einem homogenen pn-Übergang im Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_G = 1,4 \text{ eV}$ (GaAs) ein maximaler Wirkungsgrad von $33,7 \%$ berechnen [37]. Alle Parameter der Solarzelle hängen unterschiedlich von der Beleuchtungsintensität ab. Wenn der Kurzschlussstrom lineare Abhängigkeit zeigt, wird sich z. B. die Leerlaufspannung nur logarithmisch ändern. Die Verluste in den Serien- und Parallelwiderständen werden sich ebenfalls aber noch komplexer ändern. In den Gleichungen 2.2 und 2.4 ist auch vermutet, dass die Eintrittsfläche der Photonen und die Generationsfläche der Fotoladungsträger in der Solarzelle gleich sind. In der Konzentratorphotovoltaik ist dies nicht der Fall. Daher lässt sich die Effizienzänderung einer Solarzelle nicht proportional zur Beleuchtungsintensität voraussagen. Zurzeit bestehen dennoch die bereits etablierten Modelle für die Berechnung der sog. Konzentratorsolarzellen. Bei der maximalen Konzentration der Sonne auf die Solarzelle mit $E_G = 1,1 \text{ eV}$ (Si) ergibt sich z. B. ein Wirkungsgrad von 41% [2].

2.3 Evolution der fotogenerierten Ladungsträger in Halbleitern

Wenn eine Solarzelle im Leerlaufbetrieb funktioniert, vollziehen deren Fotoladungsträger einen Generations-Rekombination-Lebenszyklus. Der Lebenszyklus der Fotoladungsträger startet mit der Anregung oberhalb ihres energetischen Gleichgewichtszustandes. Diese erfolgt bei der Absorption von Photonen der Energie $h\nu > E_G$ (Abbildung 2.4, Zeitpunkt 0). Präzise aufgenommen müssen die Fotoladungsträger nur dann „heiß“ genannt werden, wenn diese gerade erzeugt sind und noch keiner voraussagbaren Temperatur unterstehen. Dieser Widerspruch besteht, weil die gerade aus dem Gleichgewichtszustand versetzten Ladungsträger Energiezustände besitzen, welche weder mit einer Gauß- noch mit einer Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden können. Im Laufe ihrer Lebensdauer erfahren die lichtangeregten Ladungsträger eine Reihe von Wechselwirkungen und verlieren mit jedem Schritt einen Anteil ihrer Energie (Abbildung 2.4, Zeitintervalle 0 bis 6). Gemäß der Einführung in Abschnitt 2.1 bildet die sog. Thermalisierung bzw. eine unelastische Streuung der Elektronen an optischen longitudinalen ($h\omega_{LO}$) und akustischen ($h\omega_A$) Phononen den zweitgrößten Verlust bei der Ladungsträgerrelaxation ab [43]. Obwohl die durch Fotoeffekt angeregten Löcher oft über eine ähnliche effektive Masse und Beweglichkeit wie Elektronen verfügen, läuft auch die Thermalisierung dieser

Quasiteilchen nahezu wie bei Elektronen ab. Daher wird auch die theoretische zeitbezogene Beschreibung der Ladungsträgerentwicklung in Solarzellen universell für Elektronen geführt. Aufgrund einer Photon-Elektron-Wechselwirkung bei der Photonenabsorption entsteht am Anfang ein „kohärentes“ Ladungsträgerpaar – ein Exziton (Abbildung 2.4, Intervall 0). Die Energie eines Exzitons ist etwas geringer als diejenige von angeregten Elektronen und Löchern in ungebundenen Zuständen. Innerhalb von ca. 100 fs lösen sich die Exzitonen unharmonisch, d. h. mit einem Energieverlust auf (Abbildung 2.5, Intervall 1) und übergeben ihre Energie durch optische Polaronen an die noch nicht angeregten Elektronen aus der Umgebung [44]. Polaronen sind fermionische Quasiteilchen, die sich aufgrund der lokalen Polarisierung des Kristallgitters durch geladene Teilchen bilden. Dabei geht jedoch noch ein Teil der Energie wegen Interbandübergängen (Emission und Resorption) verloren und es bildet sich ein vorübergehendes thermodynamisches Gleichgewicht in den Bändern aus (Abbildung 2.5, Intervall 2). Innerhalb von wenigen Pikosekunden werden diese energiereichen Ladungsträger in den Bändern einer Verteilung unterliegen, welche sich mit der Fermi-Dirac-Statistik gut beschreiben lässt [30]. Gemäß der Annahme müssen diese Ladungsträger nicht „heiß“, sondern „warm“ genannt werden. In der Literatur betrachten jedoch mehrere Autoren diese immer noch als Heißladungsträger [16–27]. Dagegen werden in der vorliegenden Arbeit die „heißen“ von den „warmen“ Ladungsträgern in bestimmten Fällen voneinander unterschieden und explizit „heiß“ oder „warm“ genannt.

Verschiedene Kristallgitterdefekte in den Halbleitern bilden die Rekombinationszentren, welche die freien fotogenerierten Ladungsträger mit hoher Wahrscheinlichkeit einfangen können. Die Konzentrationen der eigenen Kristallgitterdefekte in Verbindungshalbleitern wie InP, ZnTe, PbSe usw. sind deutlich höher als in den Elementhalbleitern. Obwohl solche Werkstoffe oft auch unter Raumtemperatur über eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit verfügen, erhöhen diese Rekombinationszentren von Anfang an die Wahrscheinlichkeit einer zusätzlichen Relaxation der freien Ladungsträger.

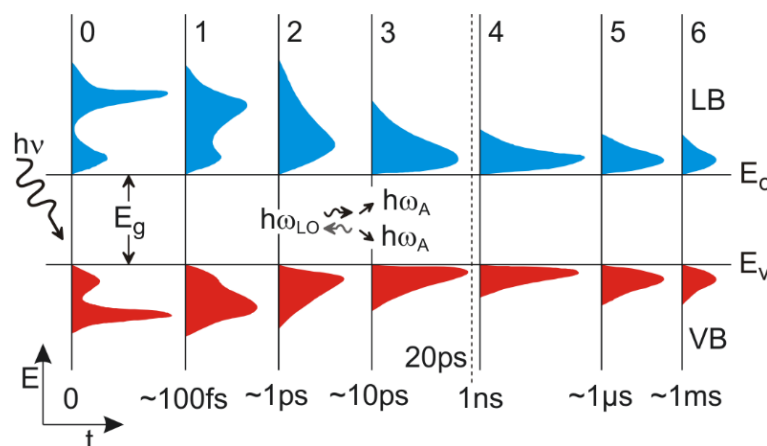


Abbildung 2.4 Entwicklung der Ladungsträgerzustandsdichteverteilung in einem Festkörperhalbleiter bei einer Schnappschusslichtabsorption [43]

Dieses Phänomen ist auch als SRH-Rekombination bekannt und wurde bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt. Deren Einfluss auf die Solarzellenkennlinie wird noch später in den Abschnitten 2.5.1, 4.5.4,

4.5.5, 4.6.2 und 4.7.5 diskutiert. Innerhalb von 100 fs kann es auch zum Auftreten von strahlungslosen Übergängen, bekannt als Auger-Effekt, kommen. In den Verbindungshalbleitern ist ein Energieverlust jedoch auch an den longitudinalen optischen Phononen zu beobachten. Diese sog. Fröhlich-Wechselwirkung tritt in Verbindungshalbleitern häufiger als die Auger-Rekombination auf [44]. Je nach Werkstoff verlaufen die oben beschriebenen Prozesse innerhalb von 1 ps bis ca. 20 ps. (Abbildung 2.4, Intervalle 2 und 3). Die „warmen“ Ladungsträger existieren hauptsächlich innerhalb dieser Zeitintervalle und müssen zur Energiekonversion innerhalb dieser Zeit aus dem Absorber extrahiert werden [45]. Aus diesem Grund werden die Konservierung bzw. die Erzeugung von metastabilen Energiezuständen der Ladungsträger oder die Verzögerung der Ladungsträgerabkühlung für die neuen Solarzellenkonzepte sehr attraktiv. Der Effekt kann z. B. aufgrund einer Energiebandlücke in der Zustandsdichteverteilung der optischen Phononen (sog. „phonon bottleneck“) hervorgerufen werden. Normalerweise tritt der Phonon-Bottleneck-Effekt in massiven Halbleitern nur unter sehr hohen Beleuchtungsintensitäten auf, z. B. unter Beleuchtungen die einer 250- bis 2500-fachen Konzentration des gesamten Sonnenlichts bei 1.5AM entsprechen, kürzer ausgedrückt als x250 bis x2500 SUNs. Außerdem wurde dieser Effekt in den Quantenheterostrukturen der binären Halbleiter wie InN, PbS, PbSe u. a. beobachtet [25, 28, 46]. Ab etwa 20 ps beginnen die (longitudinalen) optischen Phononen $\hbar\omega_O$ damit, ihre Energie auf jeweils zwei akustische Phononen $\hbar\omega_A$ mit gleichen Energieanteilen zu übertragen. Durch unelastische Zusammenstöße mit den akustischen Phononen verlieren die immer noch „warmen“ Ladungsträger letztendlich ihre überschüssige Energie. Dieser nach P. G. Klemens benannte Effekt [48] beschreibt eine Thermalisierung der heißen Elektronen aufgrund von unelastischer Elektron-Phonon-Streuung (Abbildung 2.4, Intervalle 4 und 5). Falls keine SRH- oder Oberflächenrekombination vorliegt, rekombinieren die Ladungsträger letztendlich über die erlaubten Zustände nicht strahlend (nach Auger) oder direkt (strahlend) über die Bandlücke. Dann wird der Generation-Rekombination-Zyklus mit einem vollen thermischen Gleichgewicht der Ladungsträger in den Bändern beendet. Falls der Energieüberschuss der noch nicht thermalisierten Ladungsträger zur Anwendung kommen soll, muss der PV-Konverter den Temperaturunterschied zwischen dem angeregten Elektronengas und dem Kristallgitter ausnutzen. Ein Abtransport der heißen Ladungsträger ist in diesem Fall vor der Generation der akustischen Phononen im Absorber zwingend notwendig. Das Abkühlen bzw. Thermalisieren der Ladungsträger kann dann außerhalb des Absorbers erfolgen [30]. Diese Richtlinien definieren zwei Ansätze, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden. Deshalb wird die Solarzelle weiter betrachtet als

1. eine Wärmekraftmaschine, die eine elektrochemische Energie erzeugt, oder
2. ein thermoelektrischer Wandler, der einen Temperaturgradienten zwischen Ladungsträgern im Absorber und der Solarzellenumgebung ausnutzt.

2.4 Das Arbeitskonzept der neuen Hot-Carrier-Solarzelle

Die Betrachtung einer Solarzelle als flache isotrope Gestalt (s. Abbildung 2.1) ermöglicht, die Beschreibung ihres Modells auf eine Dimension zu reduzieren. In der Abbildung 2.5 sind eine schematische Darstellung der allgemeinen Schichtstruktur einer HC-Solarzelle (a) sowie jeweils ein Bänderdiagramm eines klassischen (b) und eines originalen (c) HC-Solarzellenkonzepts präsentiert. Beide Konzepte stellen vor, wie die HC-Solarzellen die Energie der heißen Ladungsträger ausnutzen sollen. Die klassische HC-Solarzelle arbeitet mit einem breitbandigen Absorber und schmalbandigen Energiefiltern [30], die originale HC-Solarzelle funktioniert dagegen mit einem schmalbandigen Absorber und quasihalbunendlichen energiselektiven Kontakten [34]. Die meisten HC-Solarzellen [16–27, 48, 49] nutzen mehr oder weniger das klassische Solarzellenkonzept (Abbildung 2.5 b) nach P. Würfel [30].

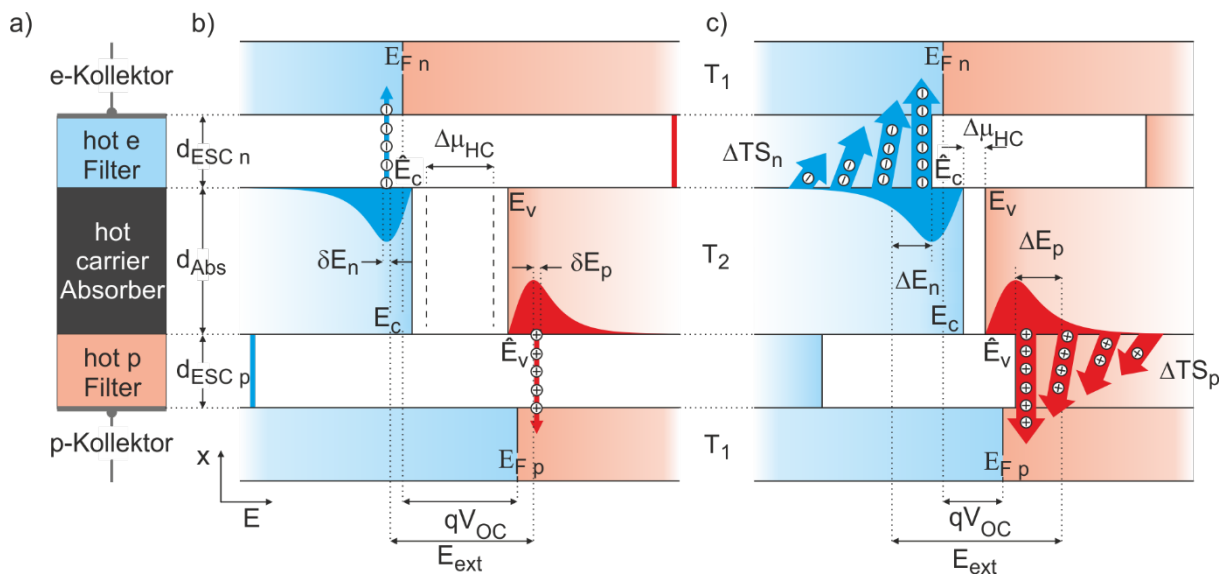


Abbildung 2.5 Vergleich der Solarzellenkonzepte: eine allgemein geltende Schichtstruktur (a) und konzeptuelle Bänderdiagramme einer klassischen (b) [30] und der originalen HC-Solarzelle (c) [34]

Solche HC-Solarzellen verfügen über mindestens zwei energiestrukturierte Heteroübergänge (Energiefilter bzw. energiselektive Kontakte) und sind im Gegensatz zu den Energiefiltern mit einem relativ breitbandigen Absorber ausgestattet. Solche Bandkonfigurationen von energiselektiven Kontakten deuten auf Quantenstrukturen hin. Dabei kennzeichnen \hat{E}_C und \hat{E}_V die Bandversätze bzw. die energiselektiven Barrieren, welche in Leitungs- und Valenzbänder aufgeteilt sind, und δE_n bzw. δE_p stellen die selektiven Breiten der energiselektiven Kontakte dar. Die HC-Solarzelle in Abbildung 2.5 c ist dagegen aus einer einfachen p-i-n-Dünnschichtstruktur aufgebaut. Ihre Heteroübergänge zwischen dem intrinsischen Absorber und den p- bzw. n-Gebieten bilden die quasihalbunendlichen Barrieren für die Heißladungsträger, dabei müssen diese Heteroübergänge energetisch selektiv wirken. Die breiten Bänder der p- und n-leitenden Schichten sollen die Lichtabsorption im relativ schmalbandigen Absorber nicht stören. Dadurch wird unter anderem auch die Nutzung des sog. Light-Harvesting in Solarzelle auf Grund der mehrfachen inneren Lichtreflexionen ermöglicht.

Die Fermi-niveaus vereinfachen die Beschreibung der Energieankopplung der Photonen in den Absorber bzw. die Generations-Rekombinations-Prozesse in den Solarzellen. Der Abstand zwischen den Quasiniveaus wird dann als das chemische Potenzial der Ladungsträger $\Delta\mu = \mu_n - \mu_p$ bezeichnet und kann als Maß der im Absorber eingekoppelten Energie dienen. Die schmalbandigen Halbleiter wie der Absorber im Originalkonzept (Abbildung 2.5 c) besitzen üblicherweise sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen. Das Fermi-niveau von schmalbandigen Absorbern liegt bei normaler Beleuchtung in der Mitte ihrer Bandlücke. In den Werkstoffen werden diese Energieniveaus nur unter sehr starkem Photonenfluss aufgespalten, was eine konzentrierte Beleuchtung und hohe Injektionsbedingungen erfordert. Die gemeinsame Barrierenhöhe im klassischen Konzept (Abbildung 2.5 b) beschreibt die Energie der extrahierten warmen Ladungsträger $E_{\text{ext}} = E_V + \hat{E}_V - E_C - \hat{E}_C$ und die minimale Energie der warmen Ladungsträger im originalen Konzept (Abbildung 2.5 c). In HC-Solarzellen wird E_{ext} deutlich größer als die Bandlücke $E_G = E_C - E_V$ des Absorbers.

Die Energie der Leerlaufspannung qV_{OC} ist jedoch durch den Abstand von Fermi-niveaus $E_{F,n,p}$ in den Ladungskollektoren (Metallkontakte der Solarzelle) für beide Konzepte definiert. Sie ist zwar kleiner als E_{ext} , aber immer noch größer als die Absorberbandlücke. Solche Leerlaufspannungen sind ein allgemeines Merkmal der HC-Solarzellen. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, ist die Temperatur T_1 die Energie des Elektrogases außerhalb des Absorbers bzw. in der Umgebung. T_2 die mittlere Energie der warmen Ladungsträger im Absorber. Die Ladungsträgerzustandsverteilungen gemäß der Fermi-Dirac-Statistik sind jeweils lachsfarben im Valenz- bzw. hellblau im Leitungsband schematisch dargestellt. Die E_C und E_V deuten auf die Leitungsband- bzw. Valenzbandkanten in Halbleitern hin. Die selektiven Breiten der energieselektiven Kontakte $\Delta E_n \gg \delta E_n$ und $\Delta E_p \gg \delta E_p$ sind in beiden Konzepten deutlich unterschiedlich. Die selektiven Breiten δE_n und δE_p existieren nur innerhalb des klassischen Konzepts (Abbildung 2.5 b) und sind durch die Breite von Teilbändern der quantisierten Schichten definiert. Der Begriff der selektiven Breite im originalen Arbeitskonzept (Abbildung 2.5 c) verliert seinen Sinn, weil die Energiefilter quasihalbunendliche Bänder aufweisen. Das energetische Ausfiltern der warmen Ladungsträger erfolgt im Arbeitskonzept nicht nur an den Versätzen auf \hat{E}_V - und \hat{E}_C -Bandkanten, sondern auch an den mittleren Energieniveaus der „warmen“ Ladungsträger ΔE_n und ΔE_p . Eine solche Bandanordnung muss einige Besonderheiten aufweisen. Der äußere Fotostrom einer HC-Solarzelle wie in Abbildung 2.5 c muss einerseits unter gleicher Beleuchtung stärker als der einer klassischen HC-Solarzelle werden. Andererseits werden die Ladungsträger leichter über die schmale Absorberbandlücke rekombinieren und so einen viel stärkeren internen Fotostrom erzeugen. Mögliche Einflüsse von Oberflächeneffekten an den p/i- und i/n-Schichtgrenzen in Bezug auf die Funktionalität der HC-Solarzelle werden in dieser Arbeit nicht behandelt. Es ist jedoch möglich, dass die Bandverbiegungen an Heteroübergängen ebenso schädlich wie nützlich für die angestrebte Energieausbeutung von heißen Ladungsträgern werden. Außerdem haben die p- und n-leitenden Schichten im Konzept

der Abbildung 2.5 c eine endliche Dicke und müssen daher keine Quanteneffekte aufweisen. Das führt zur Entstehung von Temperaturgradienten im Schichtvolumen, welche zusätzliche thermoelektrische Spannungen ΔTS_n und ΔTS_p mit spezifischen Seebeck-Koeffizienten S_n und S_p für diese Halbleiter erzeugen. Wie sich das Phänomen gegenüber dem bisher beschriebenen reinen PV-Effekt verhalten wird, hängt stark von den ausgewählten Werkstoffpaaren innerhalb der Doppelheterostruktur ab. Diese Aspekte werden in den Abschnitten 4.5–4.7 noch ausführlich diskutiert.

2.5 Konzeptanalyse

Im Folgenden wird das ausgewählte Arbeitskonzept aus Sicht der Glühemissions- und der Thermoelektrizitätstheorie analysiert. Die vorgestellten Ideen und deren Konsequenzen wurden in den Jahren 2015 und 2017 erstmalig veröffentlicht [50, 51].

2.5.1 Solarzelle als Heiß-Emitter-Wandler

Die schmale Bandlücke des Absorbers in Abbildung 2.5 c befindet sich in der Doppelheterostruktur zwischen den relativ breiten Bandlücken der beiden Ladungsträgerfilter. Solche Heteroübergänge unterliegen dem Typ 1 [34] und gelten als energetische Barriere sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher. Die direkten schmalbandigen Halbleiter wie z. B. Bleiselenid (PbSe) können auch in der stöchiometrischen Zusammensetzung oftmals eine außerordentlich große eigene Ladungsträgerkonzentration besitzen. In der vorliegenden Arbeit wurden für PbSe die Werte $n_i(\text{PbSe}) = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [52] und $E_G(\text{PbSe}) = 0,28 \text{ eV}$ [53] übernommen. In den ersten Heterostrukturen mit dem InP, welches eine größere Bandlücke $E_G(\text{InP}) = 1,34 \text{ eV}$ [54] besitzt und eine relativ niedrigere Konzentration der Majoritätsladungsträger $n_p(\text{InP}) = 0,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [57] aufweist, kann das Bleiselenid grob als ein Quasimetall betrachtet werden. Dabei können die Heteroübergänge zu den Halbleitern als Quasi-Schottky-Kontakte angenommen werden. Eine solche Annahme ermöglicht eine adaptierte Anwendung der klassischen Glühemissionstheorie für den Schottky-Kontakt [55]. Aus der klassischen Glühemissionstheorie wurden vier Annahmen übernommen und für die beiden Ladungsträgertypen verwendet [51]:

1. Die Bandversetzungen \hat{E}_C und \hat{E}_V sind viel größer als $k_B T$.
2. Das thermische Gleichgewicht bestimmt auch die Emissionsbedingungen.
3. Die Existenz eines äußeren Stromflusses beeinflusst das thermische Gleichgewicht nicht.

Die erste Bedingung kann für die HC-Solarzellen nicht immer erfüllt werden. Aber die letzten beiden Voraussetzungen werden leicht zutreffen. Außerdem wurde das Arbeitsmodell unter einer Näherung der effektiven Massen m^* betrachtet, was einerseits eine schlechtere Beschreibung der Heißladungsträger in den tieferen Bändern außerhalb des Absorbers zur Folge hat, aber andererseits eine analytische Berechnung des Fotostroms der Heißladungsträger ermöglicht.

Für die Ermittlung des Stroms von Heißelektronen J_n gilt die Bedingung, dass die kinetische Energie mit der Geschwindigkeitskomponente v_x in Richtung der Grenzfläche des Absorbers größer als der Leitungsbandversatz \hat{E}_C werden muss [55]:

$$J_n = \int_{\sqrt{\frac{2\hat{E}_C}{m}}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} q v_x \frac{dn}{dv} dv \quad (2.5)$$

Hierbei ist dn/dv die Elektronenkonzentration im Einzelvolumen $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ des Geschwindigkeitsraums. Im Fall der klassischen Boltzmann-Verteilung wird sie berechnet als:

$$\frac{dn}{dv} = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp \left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T_2} \right) 4\pi v^2 \quad (2.6)$$

Im Fall der Fermi-Dirac-Verteilung gilt:

$$\frac{dn}{dv} = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{m^* v^2}{2k_B T_2} \right)} 4\pi v^2 \quad (2.7)$$

Für die hohen Injektionsbedingungen wurde auch angenommen, dass die Fermi-niveaus der heißen Ladungsträger mit den entsprechenden Absorberbandkanten zusammenfallen (Abbildung 2.5 c). Die Integration über die drei Geschwindigkeitskomponenten führt zur Richardson-Gleichung [52]:

$$J_n = \frac{4 \pi q m^* k_B^2}{h^3} T^2 \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\hat{E}_C}{k_B T_2} \right) \right) \xrightarrow{\ln(1+x) \cong x} J_n = -A^* T_2^2 \exp \left(-\frac{\hat{E}_C}{k_B T_2} \right) \quad (2.8)$$

mit $A^* = \frac{4 \pi q m^* k_B^2}{h^3}$ als Richardson-Konstante [56]. Im Fall der Fermi-Dirac-Statistik muss die Gleichung 2.8 mit einem Übertragungskoeffizienten $Li_2(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^2}$ als Polylogarithmus der 2. Ordnung ergänzt werden:

$$J_n = -A^* T_2^2 Li_2 \left(-\exp \left(-\frac{\hat{E}_C}{k_B T_2} \right) \right) \quad (2.9)$$

Die Stromkomponente von Heißlöchern, die sich in die Gegenrichtung zu den Heißelektronen bewegen, wird ähnlich berechnet. Ein gemeinsamer Fotostrom über eine Heterobarriere ergibt sich dann aus der Differenz zwischen den beiden Stromkomponenten:

$$I_{Licht} = J_n - J_p \quad (2.10)$$

Die klassische Thermoemissionstheorie nimmt an, dass die Ladungsträgerkonzentration in den Bändern mit steigender Temperatur erhöht wird. Dadurch wird ein quasistationärer Zustand in der HC-Solarzelle erzeugt. Falls die Ladungsträgerlebensdauer als konstant angenommen wird, folgt auch die Temperatur der Heißladungsträger einer quasistationären Verteilung folgen. Bei steigender Beleuchtungsintensität wird jedoch die Konzentration der Heißladungsträger ebenfalls erhöht. Unter diesen Bedingungen wird auch die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Interband-Rekombination gegenüber den anderen Verlustmechanismen steigen. Der Fotostrom I_{Licht} muss dann mit der vollen Konzentration

der Ladungsträger in den Bändern n_b bestimmt werden, welche eine effektive Besetzungsdichte in den Bändern bei der klassischen Näherung mit der Boltzmann-Verteilung annimmt:

$$n_b = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{dv} dv = \frac{2(2\pi mk_B T_2)^{3/2}}{h^3} \quad (2.11)$$

Aufgrund der Annahme, dass die Heißladungsträger der Fermi-Dirac-Verteilung folgen, ergibt sich auch die gleiche Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger [52]. Dann wird der gesamte Fotostrom wie folgt berechnet:

$$I_{\text{Licht}} = J_n - J_p \approx \sqrt{T_2} \left(\exp\left(-\frac{\hat{E}_C}{k_B T_2}\right) - \exp\left(-\frac{\hat{E}_V}{k_B T_2}\right) \right) \quad (2.12)$$

In den Verbindungshalbleitern besteht jedoch eine relativ hohe Wahrscheinlichkeit von Rekombinationen an den Kristallgitterfehlern, welche auch als Shockley-Reed-Hall-Rekombinationen bekannt sind. Die Ladungsträgerlebensdauer bei der SRH-Rekombination ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Temperatur. Dabei wird der generierte Fotostrom I_{Licht} bis auf die klassische Abhängigkeit reduziert:

$$I_{\text{Licht}} \approx \exp\left(-\frac{\hat{E}_C}{k_B T_2}\right) - \exp\left(-\frac{\hat{E}_V}{k_B T_2}\right) \quad (2.13)$$

Die Gleichung 2.13 wird für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse in den Abschnitten 4.5 bis 4.7 angewandt.

2.5.2 Solarzelle als thermoelektrischer Wandler

Im vorigen Abschnitt wurde angenommen, dass die Solarzellen wie Wärmekraftmaschinen funktionieren, die den Temperaturgradienten bei der Produktion eines chemischen Potentials in Form einer Fotospannung bzw. eines Fotostroms ausnutzen. Die Stromausbeute des Temperaturgradienten ähnelt dem Funktionsprinzip eines Strahltriebwerkes. Im Fall der HC-Solarzelle wird jedoch das Elektrogen gas als Arbeitsfluid und das Kristallgitter als Arbeitskammer angenommen. Ähnlich zu einer Gasturbine bekommt die HC-Solarzelle ihr kaltes Arbeitsfluid von außen und übergibt es erhitzen d wieder dorthin. Daher wird es möglich, die Funktion der HC-Solarzelle mit einem Brayton-Joule-Kreisprozess für ein Strahltriebwerk zu beschreiben (Abbildung 2.6 a). Des Weiteren vergleicht Abbildung 2.6 einen konventionellen TE-Wandler (b) mit einer HC-Solarzelle (c). Der konventionelle TE-Wandler ist im Solarzellenbetrieb einerseits an einen massiven Heißkörper (Schwarzer Körper als Lichtabsorber) und andererseits an einen massiven Kühlkörper gekoppelt. Der Kühlkörper behält dabei die Umgebungstemperatur. Die Temperatur der Last des TE-Wandlers bleibt unbestimmt. Die HC-Solarzelle besitzt ein massives Kristallgitter, welches als Kühlkörper für die Fotoladungsträger zusammen mit der Last unter Umgebungstemperatur verbleibt. Den Schwarzen Körper stellen hier die Ladungsträger im „quasiheißen“ Dünnschichtabsorber dar, wobei die energieselektiven Filter die Heißelektronen räumlich von

Löchern trennen. Der Brayton-Joule-Kreisprozess beschreibt die sechs Etappen, die das Elektrongas in der HC-Solarzelle durchläuft (Abbildung 2.6 a):

- a. Isentrope Arbeitsfluid-Zufuhr $0 \rightarrow 1$ bzw. $0 \rightarrow 1_a$: Transport der „kalten“ Elektronen vom positiven Solarzellenkontakt über das p-dotierte Volumen zum energieselektiven p/i-Übergang;
- b. Isentrope Arbeitsfluid-Kompression $1 \rightarrow 2$ bzw. $1 \rightarrow 2_a$: Akkumulation der „kalten“ Elektronen im Valenzband des i-leitenden Lichtabsorbers;
- c. Isobare Arbeitsfluid-Erwärmung $2 \rightarrow 3$: Photon/Elektron-Zusammenwirkung über die Absorber-Bandlücke und Entstehung des „heißen“ Elektrongases im Absorber;
- d. Isentrope Arbeitsfluid-Ausdehnung $3 \rightarrow 4$ bzw. $3 \rightarrow 4_a$: moderate Abkühlung der „heißen“ Elektronen im Absorber und Transport der warmen Ladungsträger durch energieselektiven i/n-Übergang;
- e. Isentrope Arbeitsfluid-Abkühlung $4 \rightarrow 5$ bzw. $4 \rightarrow 5_a$: Akkumulation von „warmen“ Elektronen am negativen Solarzellenkontakt und ihre weitere Abkühlung;
- f. Isobare Arbeitsfluid-Abkühlung $5 \rightarrow 0$ bzw. $5_a \rightarrow 0$: Arbeit der noch „warmen“ Elektronen an der Last und Transport der „kalten“ Elektronen zum positiven Solarzellenkontakt.

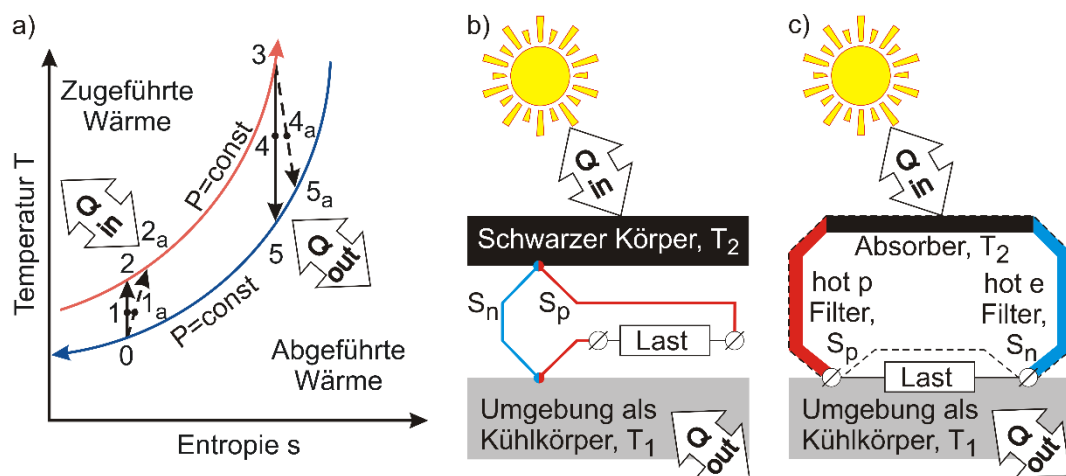


Abbildung 2.6 Vorstellung einer HC-Solarzelle als TE-Wandler: a) T-S-Diagramm eines Brayton-Joule-Kreisprozesses; b) konventioneller TE-Wandler; c) HC-Solarzelle [50]

Wie bei jeder Analogie stellt auch diese Beschreibung eine bedingte Vereinfachung dar, denn die quantenmechanischen Vorstellungen des Lebenszyklus von fotogenerierten Ladungsträgern in der HC-Solarzelle (vgl. Abschnitt 2.3) liegen außerhalb dieser Annahme. Außerdem ist der letzte Schritt im Brayton-Joule-Kreisprozess (f. oder $5 \rightarrow 0$ bzw. $5_a \rightarrow 0$) sowohl im Strahltriebwerk als auch in HC-Solarzellen virtuell. Die beiden Wärmekraftmaschinen sind quasioffen und gehen verschwenderisch mit der Abwärme um. Außerdem arbeiten sie nicht in allen Zyklen mit demselben Arbeitsfluid, sondern bekommen zum Punkt 0 ein neues (kaltes) Arbeitsfluid, welches am Punkt 5 zur Last abgeführt wurde. Die Wärmeflüsse Q_{in} und Q_{out} sind in Abbildung 2.6 mit den doppelten Pfeilsymbolen dargestellt, weil

damit Zu- und Abfuhr der Wärme bzw. Sonnenenergie im Carnot-Prozess gemeint ist. Allein mit der Arbeit der Elektronen an der Last wird die Solarzelle außerhalb des reversiblen Arbeitspunkts gesetzt. Dennoch wird ein Teil der Strahlungsenergie in Richtung der Sonne abgeführt. Die gestrichelten Übergänge bzw. die Indizes „a“ in den Punkten 1 und 3 deuten auf die grundsätzlichen Verluste bzw. die Degradation der Solarzelle hin, weil damit die Entropie im gesamten System steigen wird. S_n und S_p in Abbildung 2.6 b und c bezeichnen die Seebeck-Koeffizienten S_n und S_p der negativen und positiven Thermopaarleitungen bzw. der energiewahlenden Kontakte.

Der klassische Seebeck-Effekt tritt auf, wenn zwei verschiedene elektrisch leitende Werkstoffe (Metalle oder Halbleiter) mindestens in einer Schleife miteinander verbunden sind und dabei an den beiden Kontakten unterschiedliche Temperaturen herrschen (Abbildung 2.6 b). Aufgrund einer Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ entsteht ein Ladungsträger-Thermodiffusions-Strom, wodurch an einer Leitungsbruchstelle der Schleife ein elektrisches Potenzial bzw. eine Spannung V aufgebaut wird. Die Höhe der Spannung wird dabei nicht nur durch die Temperaturdifferenz, sondern auch durch die Eigenschaften der einzelnen Materialien und deren Kombination bestimmt. Die relative differenzielle Thermokraft jedes Werkstoffs im Thermopaar ist als temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient des Werkstoffes bekannt. Für hinreichend kleine Temperaturunterschiede kann dieser Koeffizient als konstant angenommen werden und der Seebeck-Koeffizient wird als ein Quotient aus der differenziellen Spannung und der differenziellen Temperatur berechnet. Die TE-Halbleiterstrukturen sind üblicherweise viel empfindlicher gegenüber den Temperaturgradienten als die metallischen Thermopaare. Die Energieversorgung mittels eines TE-Wandlers auf Basis der ausgesuchten Halbleiter und der thermischen Radionuklidbatterien ist längst in der Marine- und Weltraumtechnik etabliert. Diese Stromquellen versorgen die Schwimmbojen, die automatischen Leuchttürme und die Satelliten im tiefsten Weltraum über Jahrzehnte. In der vorliegenden Arbeit wird das Anwendungspotenzial der thermoelektrischen Umwandlung in Bezug auf die Photovoltaik der dritten Generation (Abbildung 2.6 b) untersucht.

Eine HC-Solarzelle gleicht aus Sicht der Thermodynamik dem TE-Wandler: Die Konversion der Photonenenergie oder Wärme aufgrund des Seebeck- oder PV-Effektes im elektrischen Strom erfolgt durch einen pn-Übergang (Abbildung 2.6 c). Dabei entsteht die Temperaturdifferenz zwischen freien Ladungsträgern aus dem Absorber (die höhere Temperatur T_2) und dem Kristallgitter mit den relaxierten Ladungsträgern (die niedrigere Umgebungstemperatur T_1). Diese Energiedifferenz bildet die zusätzlichen Thermodiffusionsstromkomponenten zwischen dem Absorber und den Solarzellenkontakten. Hier wird angenommen, dass bei einer Energieumwandlung von Heißladungsträgern (vgl. Abbildung 2.5 c und Abschnitt 2.3) in beiden Richtungen aus dem Absorber hin zu den Solarzellenkontakten die Ladungsträgerenergie abnimmt und die Anzahl der angeregten Elektronen und Löcher bzw.

ihre Ströme zunehmen. Wenn in einer Solarzelle ein zusätzlicher Energiegewinn durch Heißladungsträger bzw. durch zusätzliche Temperaturgradienten produziert wird, kann der resultierende Strom I_{Licht} durch Last R_L daher wie folgt ergänzt werden (s.):

$$I_{\text{Licht}} = I_G^{\text{PV}} + I_G^{\text{TE}} - I_D \left(e^{\frac{V_{\text{Licht}} + I_{\text{Licht}} R_S}{nV_T}} - 1 \right) - \frac{V_{\text{Licht}} + I_{\text{Licht}} R_S}{R_P^*} \quad (2.14)$$

Strom I_G^{TE} entsteht durch die Temperaturdifferenz $\Delta T = (T_2 - T_1)$ zwischen der Umgebung bzw. dem Kristallgitter der Ladungsträgerfilter und dem Elektrongas aus dem Absorber. Der Serienwiderstand R_S bildet hier wie in den Gleichungen 2.1.1 und 2.1.2 die Verluste durch die Solarzellenkontakte sowie aufgrund der eigenen Leitfähigkeiten der Halbleiterwerkstoffe ab. Der Parallelwiderstand R_P^* berücksichtigt hier auch die Energieumwandlungsverluste bei Umgebungstemperaturen außerhalb des absoluten Nullpunktes. Damit wird beachtet, dass die fotoelektrischen und die thermoelektrischen Umwandlungen in einer realen Solarzelle mit den Effizienzen kleiner als in der idealen Carnot-Maschine verlaufen. Abbildung 2.7 zeigt ein mögliches Ersatzschaltbild der belasteten HC-Solarzelle:

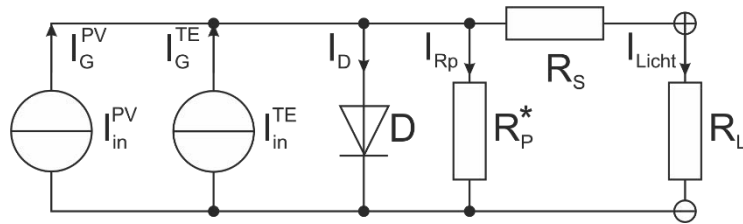


Abbildung 2.7 Eigene Darstellung vom Ersatzschaltbild einer HC-Solarzelle mit der Stromgeneration aufgrund des Seebeck- und des Foteffekts

Die aktuellen TE-Wandler (Abbildung 2.6 b) verfügen über eine sehr niedrige Effizienz ($< 10 \%$), wodurch die Zukunftsaussichten [15] für einen direkten Ersatz der PV-Strukturen durch Thermopaare mit einem Schwarzen Körper als Absorber [58–60] begrenzt sind. Eine Erhöhung der Absorbertemperatur, idealerweise bis hin zu 2478 K [61], ist jedoch unrealistisch, da unter diesen Temperaturen die meisten Halbleiter degradieren oder sogar schmelzen und verdampfen. Ebenso hinderlich ist die Abkühlung der Solarzellenumgebung bis zum absoluten Nullpunkt (der Temperatur). Außerdem ist ein thermoelektrischer Energiegewinn in konventionellen Solarzellen unmöglich, da sie unter einer konstanten Temperatur arbeiten. In den Schichtstrukturen mit einer grob geschätzten Dicke, die mit der mittleren freien Weglänge der Heißladungsträger vergleichbar oder dünner als diese ist (sog. Abkühl-länge, s. Abschnitt 4.1), wird das Fotoelektronengas heißer als die Kristallgittertemperatur außerhalb des Absorbers. Unter solchen Bedingungen soll dann der Seebeck-Effekt die Fotospannung beeinflussen (Abbildung 2.5 c). Die hochenergetischen Heißladungsträger werden vor ihrer Thermalisierung aus dem Absorber in der gesamten Solarzelle verteilt. Falls im Energiefiltervolumen die Ladungsträger-Wechselwirkung stattfinden, werden die Heißladungsträger thermalisiert. Es gilt sowohl für der elastische (für ihre Momentumänderung) als auch für der unelastische (für ihre Energieänderung)

Austausch. Dann wird ihre Energie unter die Barrierenhöhe sinken. Dadurch werden diese thermalisierten Ladungsträger in den Energiefilter gesperrt und sich nur zu den Ladungskollektoren, aber nicht zum Absorber bewegen. Dadurch werden ein lateraler Temperaturgradient innerhalb des Elektronengases in Richtung hin zum Solarzellenkontakt und ein lokaler Temperaturunterschied im Ladungsträgerfiltervolumen zwischen dem Elektronengas und dem Kristallgitter aufgebaut. Aus diesem Grund wird der Seebeck-Effekt mindestens einen Anteil zur Leerlaufspannung der Solarzelle beitragen. Im Extremfall wird dann die Thermospannung die Leerlaufspannung grundsätzlich und unabhängig von möglichen Bandversetzungen oder Verbiegungen an den Heteroübergängen bestimmen. Außerdem zeigt der Seebeck-Effekt eine Transitivität, während die Bandversetzungen diese nicht aufweisen (vgl. Abschnitte 4.5.3 und 4.5.4). Die Thermoleerlaufspannung der komplexen Halbleiterstrukturen wie der HC-Solarzellen kann durch eine Summe der Thermospannungen bzw. der Seebeck-Koeffizienten der Bereiche mit den (großen) Temperaturgradienten bestimmt werden. Diese befinden sich in den Energiefilterschichten, welche am Übergang zum Absorber die energieselektiven Kontakte bilden. Das Elektronengas im Dünnschichtabsorber bleibt dabei unter derselben Temperatur und der Seebeck-Koeffizient des Absorberwerkstoffs hat keinen Einfluss auf die gesamte Thermospannung der HC-Solarzelle. Von der Seite sind die zu entwickelnden Doppelheterostrukturen den Störstellensolarzellen ähnlich (eng. intermediate band solar cells). Wenn die Elektronengastemperatur außerhalb des Absorbers nur mit der gesamten Höhe der Barrieren an den Absorbergrenzen bestimmt wird, kann die Leerlaufspannung von HC-Solarzellen ausschließlich durch den Volumen-Seebeck-Effekt in den Energiefilterschichten definiert werden. Eine solche Annahme stimmt immer noch mit der Glühemissionstheorie überein, weil im Allgemeinen die energieselektive Barriere $E_{\text{Barriere}}^{\text{Z}}$ im Band durch eine entsprechende Bänderverkrümmung (Abbildung 2.8 b) oder durch einen Schottky-Kontakt [18] ersetzt werden kann. Für eine Ausbeute der entstandenen Temperaturdifferenz mittels Seebeck-Effekt können sowohl die breitbandigen Halbleiter wie InP, ZnO, ZnTe [63, 64] als auch die schmalbandigen Verbindungswerkstoffe wie Bleichalkogenide verwendet werden [65, 66]. Auch in den klassischen HC-Solarzellen kann ein Temperaturgradient in energieselektiven Kontakten (Abbildung 2.5 b) eine Leerlaufspannung verursachen, die $q \cdot E_{\text{ext}}$ in Abbildung 2.5 b vergleichbar oder mehr sein kann. Für eine Prüfung, ob die HC-Thermospannung mit der Glühemissionstheorie beschrieben werden kann, muss die Glühemission in einem einzelnen Heteroübergang ohne Bandverkrümmungen im Leerlaufzustand betrachtet werden. In diesem Zustand werden die hochenergetischen Heißladungsträger durch den Heteroübergang über die Barriere in beide Richtungen fließen:

$$|\Phi_{1 \rightarrow 2}| = |\Phi_{2 \rightarrow 1}| \quad (2.15)$$

Unter Annahme der effektiven Masse m^* und einer Boltzmann-Energieverteilung der Heißelektronen in den Bändern kann die Gleichung 2.15 wie folgt angegeben werden:

$$\frac{n_1 \langle v_1 \rangle}{4} \sqrt{\frac{m_2^*}{m_1^*}} = \frac{n_2 \langle v_2 \rangle}{4} \sqrt{\frac{m_1^*}{m_2^*}} \exp\left(-\frac{\hat{E}_n}{k_B T_2}\right) \quad (2.16)$$

Dabei beschreiben n_x die Ladungsträgerkonzentration, m_x^* die effektive Masse der Ladungsträger, $\langle v_x \rangle$ die mittlere Ladungsträgergeschwindigkeit und T_x die Ladungsträgertemperatur. Die Indizes $x = 1$ und $x = 2$ in den Gleichungen 2.15 und 2.16 bezeichnen die Bereiche außerhalb und innerhalb des Absorbers. Die Flussdichte $n_x \langle v_x \rangle / 4$ der Elektronen ist aus der Gastheorie unter Annahme der effektiven Masse bekannt. Diese Annahmen stammen aus den Integralen der Energieverteilungen innerhalb der bestimmten Energieniveaus. Um die Flussfunktion analytisch ausdrücken zu können, wurden für die Gleichung 2.16 nur die Ladungsträger berücksichtigt, die eine Geschwindigkeitskomponente in Übergangsrichtung besitzen. Die kinetische Energie bzw. die effektive Masse von solchen Ladungsträgern ändert sich bei jedem Übergang in beiden Richtungen. Dies folgt aus der Gleichgewichtsbedingung (Gleichung 2.15). Die Terme unter der Wurzel auf beiden Seiten in der Gleichung 2.16 müssen diese Änderung berücksichtigen. Der exponentielle Term in Gleichung 2.16 stellt die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons dar, die energieselektive Barriere \hat{E}_n zu überqueren. Präziser angenommen müssen die ausgewiesenen Ladungsträger innerhalb des Absorbers eine Fermi-Dirac-Energieverteilung annehmen.

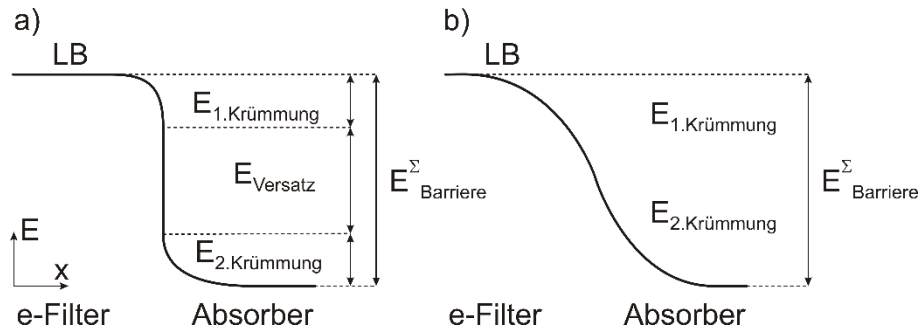


Abbildung 2.8 Eigene Darstellung der energieselektiven Barriere am Heteroübergang im Leitungsband: a) Barrierenhöhe $E^{\Sigma}_{\text{Barriere}}$ summiert sich aus den Höhen eines Bandversatzes E_{Versatz} und zweier Bandverbiegungen $E_{1.\text{Krümmung}}$ bzw. $E_{2.\text{Krümmung}}$; b) Barrierenhöhe $E^{\Sigma}_{\text{Barriere}}$ bildet sich durch eine quasikontinuierliche Bandverbiegung mit einem Nullversatz der Bänder

Direkt nach dem Übergang wird ihre Energieverteilung zunächst nicht definiert. Aber entlang ihres Pfades zu den Solarzellenkontakten müssen die extrahierten Heißladungsträger ihre Energieverteilung bis hin zur Boltzmann-Statistik an den ohmschen Kontakten verändern, wodurch eine analytische Berechnung fast unmöglich wird. Aus diesem Grund wurde die Prüfung anhand eines lichtbedingten Seebeck-Effekts im Halbleitervolumen analytisch nur mit Boltzmann-Energieverteilung der Ladungsträger geführt. Im Fall der nicht entarteten Halbleiter [55] ergeben sich für die Größen mittlere Geschwindigkeit $\langle v_x \rangle$ und die Konzentration n_x in Gleichung 2.16 die folgenden Termini:

$$\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T_x}{\pi m_x}} \quad (2.17)$$

$$n_x = \frac{2(2\pi m_x k_B T_x)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T_x}\right) \quad (2.18)$$

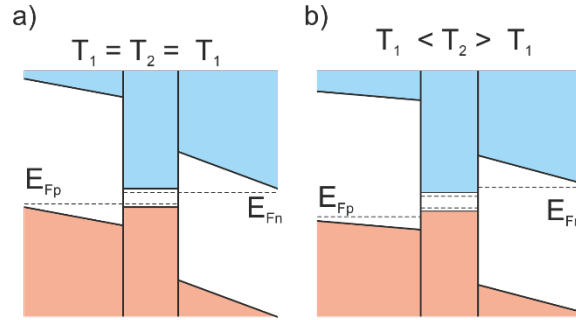


Abbildung 2.9 Verhalten von Fermi-niveaus in den Heterostrukturen bei unterschiedlicher Ladungsträgertemperatur im Absorber: a) die Ladungsträgertemperatur im Absorber T_2 ist gleich der im Umgebungshalbleiter T_1 und die Fermi-niveaus sowohl für Elektronen als auch für die Löcher verbleiben kontinuierlich durch die Heteroübergänge; b) die Heißladungsträger mit Temperatur $T_2 > T_1$ spannen die Fermi-niveaus im Umgebungshalbleiter sprunghaft auf und verursachen damit eine größere Leerlaufspannung als die Absorberbandlücke [50]

Wenn ein Temperaturunterschied $T_1 \neq T_2$ am Heteroübergang entsteht, werden die beiden Fermi-niveaus E_{F1} und E_{F2} am Übergang versetzt (Abbildung 2.10). Der Abstand zwischen den beiden Quasi-ebenen ist ein Äquivalent des Energieanteils der Heißelektronen in der Leerlaufspannung $q \cdot V_{OCn}$:

$$E_{F1} = E_{F2} + qV_{OCn} \quad (2.19)$$

Die Leitungsbandkanten am Heteroübergang entstehen voneinander um den Bandversatz:

$$\hat{E}_C = E_{C1} - E_{C2} \quad (2.20)$$

Werden die Termini in Gleichung 2.16 mit den Gleichungen 2.17 bis 2.20 ersetzt und wird ein Heteroübergang außerhalb des Gleichgewichts ($\Delta T = T_2 - T_1$ und $m_1 \neq m_2$) angenommen, ergibt sich:

$$V_{OCn} = -\frac{\Delta T}{T_1} \frac{E_{C1} - E_{F1}}{q} - \frac{2k_B T_1}{q} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \quad (2.21)$$

Die Annahme von $\Delta T \ll T_{1,2}$ führt zur Umwandlung des Logarithmusters in eine Taylorreihe und aus Gleichung 2.21 wird:

$$V_{OCn} = -\frac{k_B}{q} \left[-\frac{E_{F1} - E_{C1}}{k_B T_1} + 2 \right] \Delta T \quad (2.22)$$

Der Teil in eckigen Klammern in Gleichung 2.22 ähnelt einem speziellen Fall der Pisarenko-Beziehung für den Seebeck-Koeffizienten S_n im Fall des nicht entarteten Elektronengases [67, 68]:

$$S_n = -\frac{k_B}{q} \left(-\frac{E_{Fn} - E_C}{k_B T_2} + \left(r + \frac{5}{2}\right) \right) \quad (2.23)$$

Hierbei ist r der Exponent der Energie im Ausdruck für die Relaxationszeit der Ladungsträger in der Annäherung des Kollisionsterms in der kinetischen Boltzmann-Gleichung:

$$\tau(E) = \mathcal{C}E^r \quad (2.24)$$

Dabei ist \mathcal{C} eine Konstante und der Wert von $r = 1/2$ ergibt sich aus dem Modell der freien Ladungsträger mit konstantem Streuquerschnitt. Bei solchen Teilchen verhält sich die thermische Geschwindigkeit proportional zur Quadratwurzel der kinetischen Energie. Aus den Gleichungen 2.19 bis 2.24 folgt, dass die PV-Leerlaufspannung aufgrund der Heißladungsträger ähnlich wie die TE-Spannung entstehen kann. Diese Annahme ist für die Glühemission von Heißladungsträgern in den Heterostrukturen, die mindestens aus den nicht entarteten Halbleiter bestehen, gültig:

$$V_{OC} = S_n \Delta T \quad (2.25)$$

In diesem Abschnitt wurden die grundlegenden Begriffe der Verwendung von Heißladungsträgern in lichtempfindlichen Heterostrukturen eingeführt. Das Arbeitskonzept von neuen Solarzellen auf Basis einer Doppelheterostruktur aus den Verbindungshalbleitern [34] wurde mit dem klassischen Solarzellekonzept [30] verglichen und analysiert, die Vorgehensweise der neuen HC-Solarzelle dagegen aus Sicht der Glühemissions- und der Thermoelektrizitätstheorien untersucht. Die besonderen Funktionsmerkmale der zu entwickelnden Heterostrukturen wurden durch diese Theorien begründet und dokumentiert. Die oben präsentierten Vorstellungen werden bei der Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Heterostrukturen in Kapitel 4 verwendet.

3 Laborequipment, Technologien und Messmethoden

In diesem Kapitel werden die Probenkonstruktion sowie die Herstellungs- bzw. Messmethoden und das dazu benötigte Laborequipment eingeführt, welche für die Anfertigung und die Analyse der einzelnen Teststrukturen sowie des HC-Solarzellenprototyps angewandt wurden.

3.1 Probenkonstruktion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl einzelne als auch komplexe Dünnschicht-heterostrukturen hergestellt und hierfür auf unterschiedlichen Substraten benutzt. Alle Substrate bzw. die Proben können dabei in drei Typen unterteilt werden:

Typ a Die Kalknatronglasstreifen mit den Abmessungen $10 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$, welche aus Standardobjektträgern (Carl Roth, gemäß ISO 8037/1) geschnitten wurden (Abbildung 3.1 a)

Typ b Die kristallinen Kleinsubstrate mit Flächen von 3 mm^2 bis 9 mm^2 aus Indiumphosphid (InP), Bleiselenid (PbSe) oder Zinktellurid (ZnTe), welche auf Glasstreifen elektrisch kontaktiert und im Epoxidharz eingebettet wurden (Abbildung 3.1 b)

Typ c Die InP- oder ZnTe-Großkristalle mit Flächen bis zu 25 mm^2 , welche als lose Substrate bearbeitet wurden (Abbildung 3.1 c).

Die ersten Substrate (Typ a) eigneten sich sehr gut für die schnellen Technologietests z. B. bei chemischer Badabscheidung (CBD) und Magnetron-Sputtern. Die Dünnschichtproben „Typ a“ (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2) dienten hauptsächlich für Untersuchungen der optischen, fotoelektrischen bzw. elektrischen Eigenschaften der einzelnen Schichten. Weitere Abscheidungs- und Untersuchungsmethoden wie die nasschemische Elektroabscheidung, Rasterelektronenmikroskopie oder Kennlinienmessungen (vgl. Abschnitte 4.4–4.5, 4.7) können nur mit Proben durchgeführt werden, die über einen elektrischen Rückkontakt zum Substrat verfügen (Typ b). Die Herstellung von Doppelheterostrukturen beinhaltet zusätzlich das Sputtern unter Temperaturen bis 543°K in einer evakuierten Kammer. Außerdem war die Analyse der Elektronenkonfiguration der Proben erforderlich (vgl. Abschnitte 4.3.1, 4.5.3 und 4.7.3). Diese Experimentaldaten wurden unter Ultrahochvakuum gewonnen. Die Epoxidharzverkapselung ist mit diesen Bedingungen nicht kompatibel, daher kommen nur Proben von Typ a und c bzw. die Spaltflächen für diese Methode infrage. In Abbildung 3.1 sind die Probenvorbereitungsschritte in drei Spalten nach Substrattyp aufgelistet.

In der Vorbereitung wurden bei allen Proben vom Typ a die Kalknatronglasstreifen auf die benötigte Größe zugeschnitten (Abbildungen 3.1 a₀, b₀ c₀). Diese Proben wurden dann sofort sequenziell im Ultraschallbad mit Ethanol und deionisiertem (DI-)Wasser gereinigt. Unmittelbar nach der Reinigung wurden die a-Proben entweder gesputtert oder nasschemisch beschichtet (a₁). Die z. B. mit Bleiselenid (PbSe) nasschemisch beschichteten Proben wurden nach der Abscheidung gereinigt und getrocknet. Optional wurden auf solchen Glasstreifen auch die ZnO-Schichten durch Schattenmasken

direkt auf das Glas bzw. auf die PbSe-Schichten gesputtert (Abbildungen 3.1 a₇ und a₈). Die resultierenden Dünnschichten oder Heterostrukturen wurden anschließend entsprechend optisch oder optoelektrisch analysiert. Details zur Herstellung und Analyse der a-Proben werden in den Abschnitten 4.1–4.3 diskutiert.

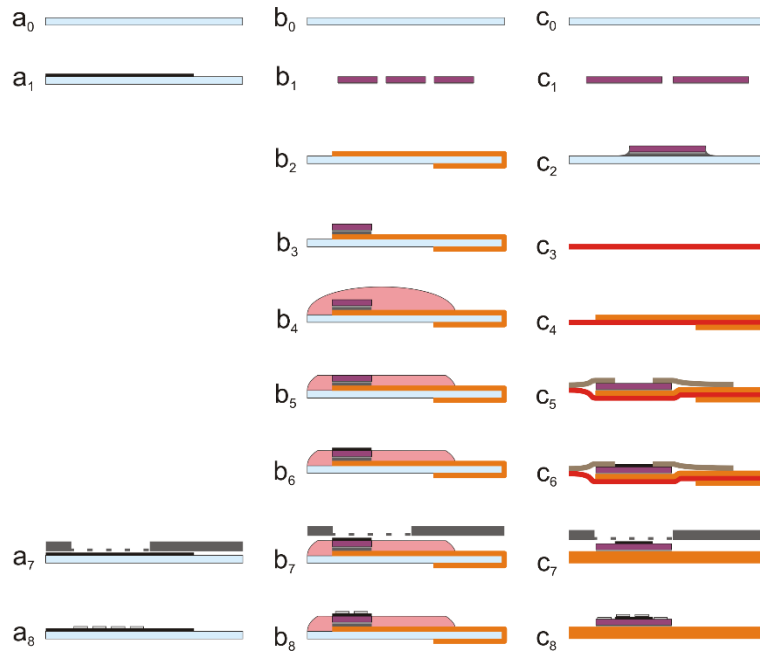


Abbildung 3.1 Probenkonstruktion und -vorbereitung: a) transparente Glasstreifen mit einzelnen Dünnschichten oder einzelnen Heterostrukturen; b) eingebettete Einkristalle mit festem elektrischen Außenkontakt auf Glasstreifen (Einzel- oder Doppelheterostrukturen); c) quasilose Großkristallsubstrate mit temporärer Kaschierung zwischen Polymerfolien und mechanischem Rückkontakt

Die beiden Probentypen b und c verfügen über einen elektrischen Kontakt zur Rückseite der InP- oder ZnTe-Kristallsubstrate. Die n-InP-Substrate sind relativ einfach zu kontaktieren: Eine störende Indiumoxid(In_2O_3)-Schicht lässt sich in 5 bis 10 Sekunden in einer Brom-Methanol-Lösung (0,4 % w) von der InP-Oberfläche entfernen. Das Sputtern einer 50-nm-Goldschicht auf diese Kristalloberfläche reichte aus, um einen ohmschen Kontakt zum n-InP zu erhalten. Die Herstellung der ohmschen Kontakte zum p-InP ist komplizierter, weil InP eine ungünstige Austrittsarbeit für die Löcher gegenüber den meisten Metallen besitzt. Jedoch gibt es eine geprüfte und kosteneffiziente Kontaktierungsmethode auf Basis des „p/p++“-Übergangs zu den Zn/Au- oder Be/Au-Legierungen [69, 70]. Auch in dieser Arbeit wurde auf eine nasschemisch gereinigte Oberfläche von p-InP-Substraten ein Stapel aus 20 nm Zink und 80 nm Gold gesputtert und dann unter 623 K bei einem Restdruck von ca. 10^{-5} mbar für 15 min eingebrannt. Die Charakterisierung des Kontaktwiderstands wurde mittels der sog. Dreileitungsmethode an einem Potentiostaten VersaSTAT4 durchgeführt. Für diese Analyse wurden die viereckigen $10 \times 10 \text{ mm}^2$ messenden Kristallplatten in 0,4 mm Dicke von n-InP(111) und in 1,0 mm Dicke von p-

InP(111) extra geschnitten. An den Ecken der 100 mm² großen Kristallplatten wurden vier Metallkontakte mit der Fläche von rd. 1 mm² erzeugt. Diese Metallisierung wurde mit der gleichen Technologie wie die Rückkontakte von 3.1b- und 3.1c-Substraten hergestellt.

Alle vier Kontakte wurden gemäß Messplan (Einsatz in Abbildung 3.2) nacheinander entsprechend der Pfeilrichtungen untersucht. Der Strom floss dabei zwischen den AE- und GE-Kontakten und der RE-Kontakt blieb stromlos für die Spannungsaufnahme. Die Strom- und Spannungswerte wurden an zwei unterschiedlichen Kristallproben mit jeweils fünf Messungen je Probe ermittelt und der Kontaktwiderstand wurde anhand des Mittelwertes in Abbildung 3.2 ermittelt. Obwohl die p- und n-Proben leicht unterschiedliche Widerstände im negativen Strombereich zeigten, stieg der Strom bei positiver Vorspannung annähernd gleich linear an, wodurch die beiden Typen als ohmsche Kontakte zum n- und p-leitenden Indiumphosphid angesehen werden können. Die Konzentration der Hauptladungsträger im InP ist laut der Produktdatenblätter mit $C(n\text{-InP})_n \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $C(p\text{-InP})_p \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ definiert. Bei der Annahme einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\theta_n = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V s}$ und $\theta_p = 2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [71] wurde die Volumenleitfähigkeit entweder auf $\sigma(n\text{-InP}) \approx 5 \text{ S/cm}$ oder auf $\sigma(p\text{-InP}) \approx 300 \text{ S/cm}$ geschätzt. Diese Werte lagen mindestens eine Ordnung höher als die gemessenen Leitfähigkeiten von 0,1–1 S/cm bei Au/n-InP- und Au/Zn/p-InP-Kontakten, was die Zuverlässigkeit der Messwerte belegt. Ähnlich wurden auch die Ag/ZnTe-Kontakte an den viereckigen 10 x 10 mm² großen Kristallplatten aus p-ZnTe(100) mit der Dicke 0,4 mm charakterisiert. Dabei wurde bestätigt, dass die Silberbeschichtung an p-ZnTe-Kristallen niederohmsche Kontakte ($7\text{--}80 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) erzeugt.

Die InP-Extraproben waren relativ preiswert. Daher verblieben diese nach der Messung des Kontaktwiderstands für die Praktikumsversuche im Lernprozess unverändert bzw. wurden folglich aus dem Herstellungsprozess ausgeschlossen. Die viereckigen p-ZnTe-Kristallscheiben waren deutlich teurer und wurden aus dem Grund nach der Kontaktwiderstandsmessung sorgfältig gereinigt und dann weiter prozessiert. Dabei wurden sie auf viereckige 5 x 5 mm² große Chips zugeschnitten (Abbildungen 3.1 b₁ und c₁). Außerdem wurde versucht, die p-ZnTe-Substrate zu züchten (Abschnitt 4.7.2). Dabei entstanden die ersten sehr kleinen b-Proben aus ZnTe. Die Kleinkristalle bzw. Kleinchips aus InP und ZnTe wurden mittels eines Leitsilberklebers (Abbildung 3.1 b₃) zu den Kupferleiterbahnen (Abbildung 3.1 b₂) an den Glasstreifen verbunden befestigt und anschließend in Epoxidharz (Abbildung b₄) eingebettet. Nach dem Aushärten wurden die b-Proben sequenziell manuell geschliffen und poliert. Letztendlich entstand eine ebene Epoxidharzoberfläche mit einer nackten polierten Kristallsubstratoberfläche am gleichen Niveau im Zentrum (Abbildung 3.1 b₅).

Unmittelbar vor der elektrochemischen Abscheidung wurden die b-Proben nasschemisch mit Brom-Methanol-Lösung kurz geätzt und in Methanol bzw. in destilliertem Wasser (DI-Wasser) gereinigt. Dies befreite die Substratoberfläche von Verunreinigungen (z. B. Poliermittel-Débris) und mechanischen Restspannungen. Nach dem Bad im DI-Wasser folgte sofort die PbSe-Abscheidung in einer

elektrochemische Zelle (Abbildungen 3.1 b6). Die elektrochemischen Abscheidungen wurden mit der Reinigung in frischem DI-Wasser und der Trocknung unter einem Stickstoffstrahl abgeschlossen. Die b-Proben wurden hauptsächlich mittels Rasterelektronenmikroskop bzw. optoelektrisch untersucht. Bei den ersten Versuchen, einen Solarzellenprototyp mit b-Proben herzustellen, wurde nach dem ZnO-Sputtern (Abbildung 3.1 b7 und b8) regelmäßig ein Epoxidharzabschmelzen festgestellt, wodurch sich ein Übergang von Probentyp b zu c ergab. Weitere experimentelle Ergebnisse werden in Abschnitt 4.7 diskutiert.

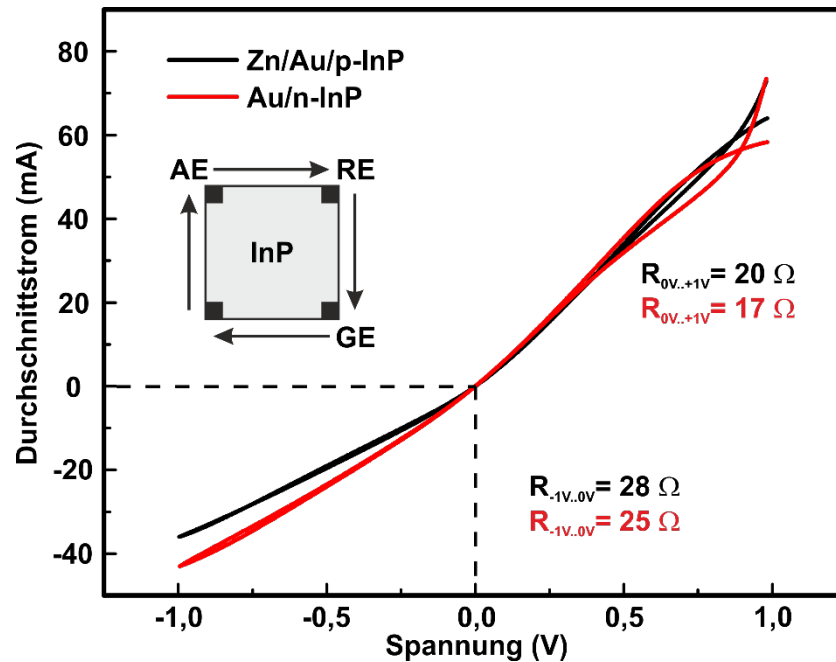


Abbildung 3.2 Gemittelte Ergebnisse von Widerstandmessung der ohmschen Kontakte an InP-Substraten

Die Vorbereitung der relativ großen kristallinen c-Proben unterscheidet sich nach der Erzeugung des Rückseitenkontakts von den b-Substraten. Die einzelnen viereckigen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen InP- oder ZnTe-Chips wurden vorübergehend auf einer Glasplatte (Abbildung 3.1 c₂) mit dem Thermoplast „Crystalbond 555“ fixiert und manuell poliert. Im Anschluss daran wurden sie im warmen Wasserbad bei ca. 333 K vom Glassubstrat gelöst, in Aceton und Ethanol unter Raumtemperatur gereinigt und mittels Stickstoffstrahl getrocknet. Die Unterfolie aus Polyethylen (PE-Streifen in Abbildung 3.1 c₃) wurde mit einer Kupferleiterbahn versehen (Abbildung 3.1 c₄). Danach erfolgte die mechanische Fixierung der polierten Chips zwischen dem plastischen PE-Streifen und elastischem Kapton-Klebeband (Abbildung 3.1 c₅). Die obere Kapton-Folie hatte eine Öffnung mit einem Durchmesser von 3 mm und sicherte damit eine Apertur von $7,07 \text{ mm}^2$ für die kristallinen c-Substrate. Die Restoberfläche und der Rückkontakt der c-Substrate wurden zwischen zwei Folien wasser- und chemikaliendicht kaschiert (Abbildung 3.1 c₅). Die Adhäsionskraft der Kapton-Folie und das Dehnungsvermögen der PE-Unterfolie sorgten für einen mechanisch festen und flächigen elektrischen Kontakt der metallisierten Chiprück-

seite und der Kupferleiterbahn. Unmittelbar nach der Kaschierung wurde die freie kristalline Substratoberfläche innerhalb der Apertur in Brom-Methanol-Lösung geätzt, in DI-Wasser gereinigt und in der elektrochemischen Zelle eingesetzt.

Nach der Bleiselenidabscheidung wurden die c-Proben (Abbildung 3.1c₆) erneut in frischem DI-Wasser gereinigt, unter dem Stickstoffstrahl getrocknet und mittels Rasterelektronenmikroskop oder Röntgenfluoreszenzspektrometer analysiert. Nach der Analyse wurden die c-Proben durch eine Schattenmaske mit ZnO beschichtet (Abbildung c₇). Eine der ZnTe-Proben des Typs c wurde während der ersten ZnO-Beschichtung auf eine nicht dafür vorgesehene Kupferplatte gebondet (Abbildung c₈). Der Kontakt war flächig, mechanisch fest und zeigte unerwartet einen relativ niedrigen Widerstand. Diese Unikatprobe wurde dann in dieser Form als zweiter Solarzellenprototyp optoelektrisch in die Untersuchungen einbezogen. Die weiteren InP- und ZnTe-Proben vom Typ c verblieben auch nach dem sequentiellen Sputtern des gesamten ZnO/Al₂O₃/Al-Schichtpakets des Frontkontakts von der Kupferunterlage getrennt. Bei den c-Proben wurde der Kontakt zu den Kupferplatten für die optoelektrischen Messungen auf spezielle mechanische Weise gewährleistet. Die experimentellen Ergebnisse der Solarzellenprototypen werden in den Abschnitten 4.6 und 4.7 detailliert diskutiert.

3.2 Herstellungsmethoden

Im folgenden Abschnitt werden die Herstellungsmethoden präsentiert, welche bei der Fertigung der in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben benutzt wurden. Diese Einführung konzentriert sich nur auf die Aspekte, die eine notwendige Basis für die darauf folgende Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Abschnitt 4 bieten werden.

3.2.1 Chemische Badabscheidung

Die chemische Badabscheidung (eng. chemical bath deposition, kurz CBD) stellt eine von mehreren Abscheidungsverfahren für das kontrollierte Absetzen von schwer löslichen Metallen und Salzen aus den Eduktenlösungen dar und gehört zu den etablierten und weit verbreiteten Beschichtungsprozessen der Dünnschichttechnologie in der Industrie und Forschung. In der Praxis überwiegt dabei die Abscheidung aus den wässrigen Lösungen, wobei eine Festphasenreduktion, die durch Ion-Ion-Kondensation oder durch Adsorption der kolloidalen Teilchen (Cluster für Cluster) hervorgerufen wird, auch in der Schmelze oder in nicht wässrigen Lösungen erfolgen kann. Bei jeder CBD erscheint ein sehr nützlicher Effekt: Die Arbeitsflächen verbleiben im Prozess nass und von der Lösung oder der Schmelze bedeckt. Eine Freisetzung von giftigen und aggressiven Chemikalien ist aus diesem Grund unwahrscheinlich. Im Vergleich mit den anderen aufwendigen und teuren Beschichtungsverfahren wie Sputtern, Aufdampfen oder reaktiver Beschichtung verfügen die CBD-Dünnschichten über eine vergleichbare Qualität und sind außerdem thermomechanisch entspannt. Das Reaktionsvolumen und die zu beschichtenden Oberflächen sind ohne großen Aufwand skalierbar, sodass die CBD zu den Schlüssel-

prozessen in der Produktion von Dünnschichtsolarzellen zählt und sich in der Herstellung von Dünnschichten z. B. Cadmiumsulfid (CdS), Cadmiumtellurid (CdTe) u. a. etabliert haben. Nachteilig sind die hohen Prozesskosten, da trotz niedriger Materialausbeute der Verbrauch der Lösungen sehr groß ist. Die Arbeitslösung wird nach jeder CBD nicht mehr aktiv und das Bad muss vor der nächsten Abscheidung gereinigt werden.

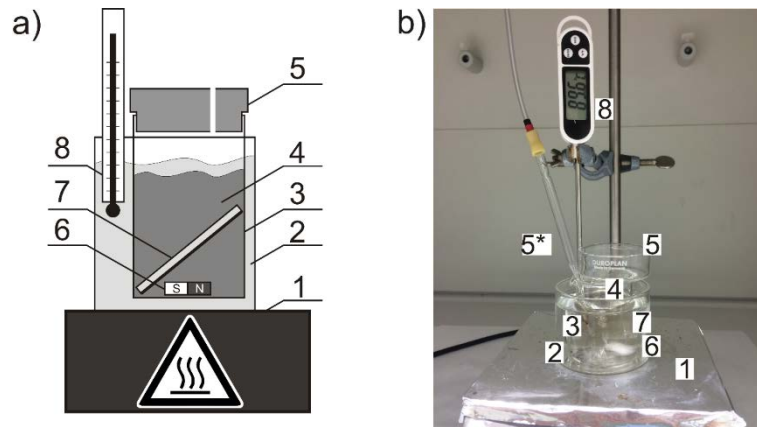


Abbildung 3.3 Anlage für die chemische Badabscheidung: a) Eigene schematische Darstellung; b) Fotoaufnahme von Laboraufbau auf der Heizplatte (1), Kristallisationsschale bzw. Wasserbad (2), Becherglas (3) mit reaktiver Lösung (4), Thermometer (5) bzw. eine Temperaturreückkopplung zur Heizplatte (1), Edeldgaszufuhr für die Lösungsentlüftung (5*, optional), Rührereinheit (6, optional) und Substrat (7)

Abbildung 3.3 zeigt die einfache Ausstattung für die chemische Badabscheidung. Ein Reaktionsvolumen bzw. das Bad mit dem Elektrolyten (3) wird im Wasser- bzw. Ölbad (2) thermisch stabil eingesetzt. Die Lösung beinhaltet gelöste Schichtedukte. Für die Schichten aus den Blei- oder Cadmium-Chalkogeniden in wässrigen Lösungen werden z. B. Blei(II)- oder Cadmium(II)-Acetat benötigt. Diese Edukte werden den Blei- oder Cadmiumschichtanteil liefern. Thioharnstoff oder Natriumselenosulfat werden dabei die Schwefel- oder Selenionen spenden. Die CBD von Blei- und Cadmium-Chalkogeniden benötigt einen relativ hohen pH-Wert ($\text{pH} = 12$ bis 14) und den Einsatz von spezifischen Komplexbildnern wie z. B. Ammoniumhydroxid und/oder Triethylamin. Das Substrat (7) wird im Bad üblicherweise entweder senkrecht oder gekippt mit seiner Arbeitsoberfläche nach unten fixiert. Eine solche Substratposition soll ein unkontrolliertes und störendes Festphasenwachstum von Kristallkeimen auf der Zieloberfläche vermeiden und so die Homogenität der wachsenden Schicht erhöhen. Komponentenkonzentration, Badtemperatur, Rühren und Abscheidezeit beeinflussen die resultierende Schichtzusammensetzung, -morphologie und -dicke und ändern daraus folgende Parameter wie den Brechungsindex und den spezifischen elektrischen Widerstand. Die Details und die experimentellen Ergebnisse von nasschemischen Bleiselenidbeschichtungen auf Glas- und Saphirsubstraten werden in Abschnitt 4.1 diskutiert.

3.2.2 Elektrochemische Badabscheidung

Die elektrochemische Badabscheidung, auch als Elektroabscheidung bekannt (eng. electrodeposition, kurz ED), ist eng mit dem CBD-Beschichtungsprozess verwandt. Eine Festkörperabscheidung ist

dabei hauptsächlich durch ein extern an die Substratoberfläche angelegtes Potenzial bedingt. Die zweite Elektrode bildet zusammen mit dem Substrat innerhalb des Bades eine elektrochemische Zelle. Eine räumliche Potenzialdifferenz zwischen den beiden Elektroden ruft einen Ladungstransport im Elektrolyten hervor, dabei wird innerhalb der Zelle ein Ionenstrom und außerhalb ein elektrischer Strom fließen:

- Die positiv geladenen Kationen werden von der negativ geladenen Elektrode (Kathode) angezogen und lagern sich dort bis zum Dünnschichtfestkörper auf der Oberfläche an.
- Die negativ geladenen Anionen bewegen sich zur positiv geladenen Elektrode (Anode) und oxidieren die Anodenoberfläche oder sich selbst weiter.

Bei der Steuerung von diversen Reduktions- und Oxidationsprozessen wechselt das Elektrodenpotenzial häufig vom Positiven ins Negative und zurück und die beiden Basiselektroden funktionieren wechselnd als Anode bzw. Kathode. Prinzipiell sind aber nur die Reaktionen auf einer Elektrode von besonderer Bedeutung, daher trägt eine ausgewählte Elektrode den Namen „Arbeitselektrode“ oder AE und die zweite wird als „Gegenelektrode“ oder GE bezeichnet. In der Abbildung 3.4 sind eine schematische Darstellung (a) und der Laboraufbau einer elektrochemischen Zelle (b) zu sehen. Die Zelle beinhaltet einen Thermostat bzw. ein Wasserbad (1), einen verschlossenen Dreihalskolben bzw. die Zelle mit der Zufuhr und Abfuhr des Edelgases für eine Elektrolytenentlüftung (2), den Elektrolyten mit den Reaktionsprodukten (3), eine Glaskohlegegenelektrode (4, Auxiliary Electrode), eine Bezugselektrode (5, BE oder Reference Electrode) und ein b-Substrat in der Krokodilklemme als Arbeitselektrode (6, Working Electrode). Alle Elektroden sind zum Potentiostat gekoppelt. Ein Thermometer bzw. eine Thermostatrückkopplung (7) und der Rührer (8) sind prinzipiell nicht erforderlich, wurden aber für die feinere Kontrolle von Elektrodenpotenzialen und Ionentransport eingesetzt. Eine Magnetrührerplatte (9) sorgt für die Fixierung aller Zellenkomponenten an ihrem Stativ.

Eine einfache Zweielektrodenkonfiguration der elektrochemischen Zelle erlaubt nur die Kontrolle von Strom und Potenzialdifferenz zwischen AE und GE. Jeder Elektrolyt verfügt jedoch über einen spezifischen elektrischen Widerstand, was ein schwer kontrollierbares und meist unbekanntes AE-Potenzial im Elektrolytvolumen bedeutet. Um das Potenzial der Arbeitselektrode E_{AE} zu bestimmen, ist eine dritte sog. Bezugselektrode notwendig, die ein stabiles Bezugspotenzial E_{RE} innerhalb der Zelle schafft. Das heißt, dass die Referenzelektrode nicht polarisiert und so der Ionenaustausch innerhalb der gemeinsamen Volumen Zelle-RE nicht behindert werden kann. Strukturell ist die Referenzelektrode ähnlich wie eine ionenselektive Elektrode (z. B. für die Cl-Ionen) gebaut:

- Ein Draht aus bestimmtem Metall befindet sich im Elektrolyten konstanter Zusammensetzung (Salzlösung dieses Metalls).
- Das Elektrodenvolumen ist baulich mittels einer Barriere vom Zellenvolumen bzw. Arbeits-elektrolyten getrennt und funktioniert wie eine eigene Halbzelle:

- Diese Barriere behindert den Ionenaustausch in beide Richtungen nicht, sodass die gesamte Referenzelektrode elektrisch im Kontakt mit dem Arbeitselektrolyten entsteht.

Als nasse Barriere in den Bezugselektroden werden üblicherweise mit Lösungen gefüllte (poröse) Medien wie Faserkeramiken oder die Werkstoffphasenübergänge verwendet. Die Standard(SHE)- oder Normal-Wasserstoffelektroden (NHE), die den Feststoff-Gasphase-Elektrolyt-Übergang ausnutzen, sind Bezugselektroden der ersten Art, deren Potenziale in einem breiten Temperaturbereich definiert und international als Standardwertreihe anerkannt sind. Da der Wasserstoff als Gasphase weder Elektrodenform annehmen kann noch elektrisch leitet, ist dafür eine Hilfselektrode aus einem Edelmetall wie z. B. Platin oder Palladium nötig. Das SHE- und das NHE-Potenzial werden durch folgendes Gleichgewicht beschrieben:

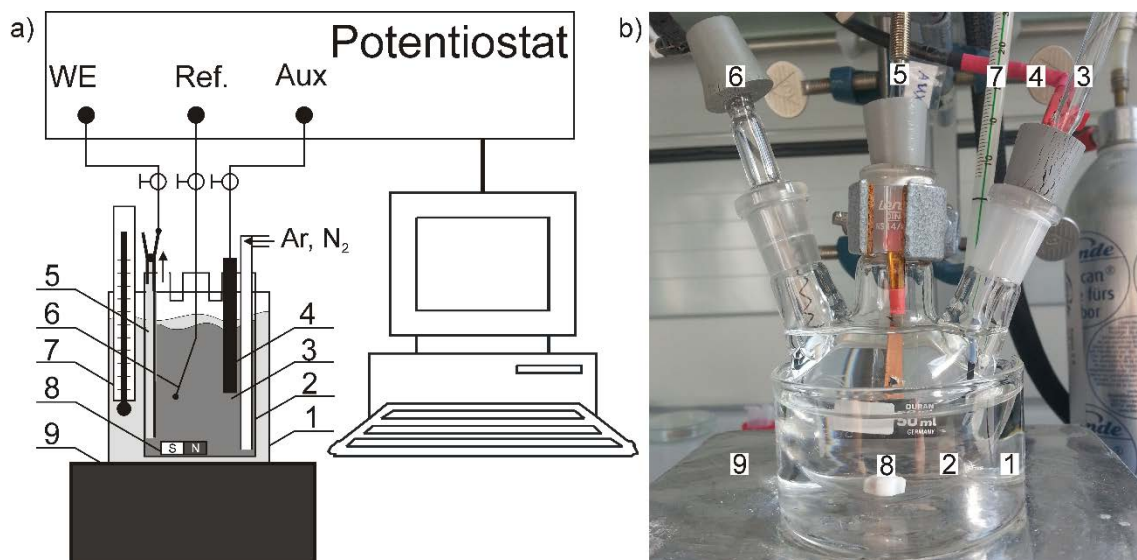


Abbildung 3.4 Elektrochemische Zelle für die Bleiselenidelektroabscheidung: a) Eigene schematische Darstellung; b) Fotoaufnahme von Laboraufbau mit Wasserbad (1), verschlossener Dreihalskolben mit der Zufuhr und Abfuhr des Edelgases (2), Elektrolyt (3), Glaskohlegegenelektrode (4), Bezugselektrode (5) und ein b-Substrat in der Krokodilklemme als Arbeitselektrode (6), Thermometer (7), Rührer (8) und Magnetrührerplatte (9) mit dem Stativ

Experimentell können solche komplexen Bezugselektroden der ersten Art jedoch überhaupt nicht oder nur sehr bedingt eingesetzt werden. Für bestimmte Arbeitselektrolyte oder außergewöhnliche Bedingungen sind weitere Metall-Elektrolyt-Konfigurationen vorhanden, welche als Referenzelektroden der zweiten Art benutzt werden können. Einerseits müssen in solchen Paaren Ionen zum Aufbau des Elektrodenpotenzials vorhanden sein, andererseits müssen sowohl die Anionen als auch die Kationen mindestens eine ähnliche Beweglichkeit aufweisen. In einer Silber-Silberchlorid-Elektrode wird das Elektrodenpotenzial z. B. durch Chloranionen aufgebaut, wobei diese die gleiche Beweglichkeit wie die Silberkationen in wässrigen Lösungen aufweisen. Dabei muss das Ag/AgCl-Potenzial durch Oxidation von Silber bis zum festen Silberchlorid in gesättigter KCl-Lösung bestimmt werden zu:



Da das Silberchlorid im Wasser schwer löslich ist, werden die Silberionen in der Lösung nahezu abwesend. Daher wird die Ag^+ -Gleichgewichtaktivität in der Nernst-Gleichung über die Cl^- -Gleichgewichtaktivität ersetzt zu:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) \quad (3.3)$$

Hierbei sind E^0 das Standardpotenzial (gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode bei einer Cl^- -Aktivität von 1 mol/kg), R die Gaskonstante und F die Faraday-Konstante. Die Cl^- -Aktivität ist in einer gesättigten KCl-Lösung in einem breiteren Temperaturbereich konstant. Dies bedeutet eine lineare Temperaturabhängigkeit des Potenzials einer gesättigten Silberchloridelektrode. Bei 289 K ist ihr Potenzial um 197 mV positiver als die Ladung der SHE-Elektrode. Mit steigender Temperatur fällt das Ag-AgCl-KCl_{sat}-Potenzial um ca. 1 mV pro K [72].

An der Übergangsgrenze Bezugselektrode/Arbeitselektrolyt existiert jedoch ein schwer kontrollierbarer Potenzialsprung (Diffusionspotenzial), der aufgrund der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten prinzipiell zu einem Messfehler führt. Da die Beweglichkeit von Silber- und Chloridionen in der Silberchloridelektrode annähernd gleich ist, bleibt das Diffusionspotenzial praktisch immer konstant und ist daher vernachlässigbar. Zur weiteren Verringerung dieser Messfehler kann ein langsames Elektrolytauslaufen aus der Referenzelektrode beitragen (0,05–5 ml/Tag) [72]. Die Ag-AgCl-KCl_{sat}-Elektrode ist aus diesen Gründen insbesondere für die Elektroabscheidung von Bleiverbindungen aus wässrigen Elektrolyten gut geeignet. Die eventuell störenden Cl^- -Anionen werden gleich nach der Injektion in den Arbeitselektrolyten mit Pb-Kationen im Bleichlorid gebunden. Bleichlorid ist nicht wasserlöslich und fällt damit bei der Reaktion aus. Das Reduktionspotenzial von Kaliumkationen liegt weit negativer gegenüber Pb^{2+} und stört die PbSe-Elektrochemie nicht. Eine kontinuierliche KCl-Zugabe in solchen Arbeitselektrolyten lässt die Konzentration von Bleikationen jedoch ständig und irreversibel sinken:



Die genannten Phänomene und Bedingungen lassen sich an einem Praxisbeispiel erläutern. Bei den ersten ED-Experimenten wurde eine Bezugselektrode mit relativ leicht durchlässiger Barriere benutzt. Einerseits sicherte dies aufgrund seines kleinen Widerstands ein rauscharmes Vermessen im gewünschten Bereich der Arbeitselektrodenpotenziale. Andererseits wurde ein kontinuierliches Sinken der Pb-Kationenkonzentration im Arbeitselektrolyten festgestellt. Die Folge war eine sich ständig (von einer Abscheidung zu der anderen) erhöhende Selenkonzentration in den Bleiselenidschichten. Eine Salzbrücke mit einem neutralen Elektrolyten (z. B. eine Salpetersäurelösung mit der gleichen Konzentration Wasserstoffkationen wie im Elektrolyten) hat die Lebensdauer des Arbeitselektrolyten we-

sentlich verlängert. Zu einer weiteren Verbesserung der Schichtzusammensetzung und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde ein modifiziertes System aus einer Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode mit einer zusätzlichen Salzbrücke entwickelt (Abbildung 3.5). Nach Prüfung verschiedener Ag-AgCl-KCl-Konstruktionen wurde die Kapillartechnologie von East und del Valle [73] verwendet. Die Bezugselektrode mit Borosilikatglas-/Platindraht-Kapillare hat die Lebensdauer des Arbeitselektrolyten auf bis zu einem halben Jahr bzw. bis zu mindestens 100 Abscheidungen verlängert. In dieser Zeit kommt es zu folgenden zwei Prozessen:

- Verbindung des Bleis aus dem Elektrolyten zu weißem Bleichloridniederschlag (PbCl_2) und
- Kapillarverstopfung mit dem roten Kaliumtetrachloroplatinat (K_2PtCl_4).

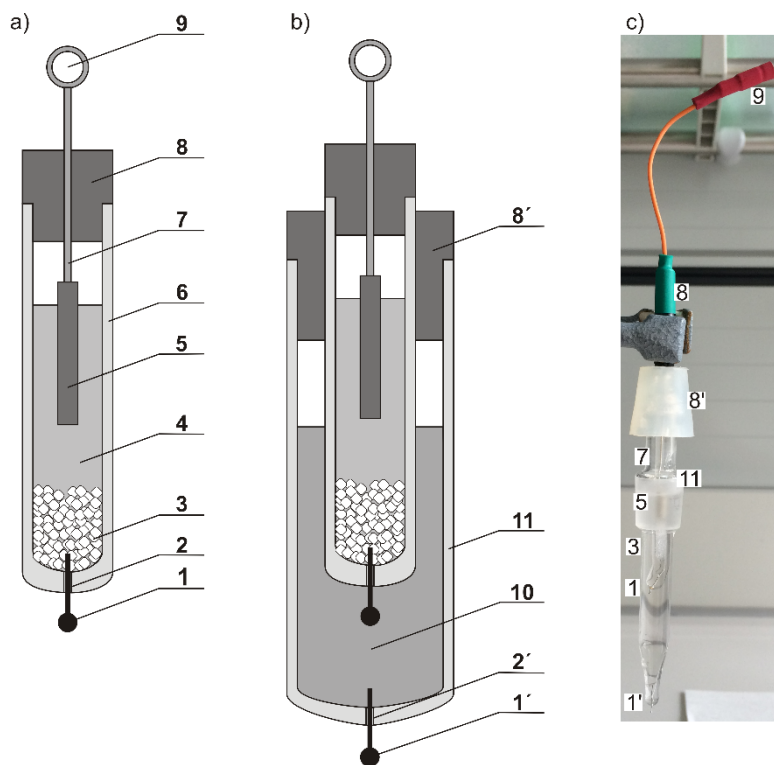


Abbildung 3.5 Modifizierte Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode: a) Eigene schematische Darstellung der Bezugselektrode; b) Eigene schematische Darstellung der Bezugselektrode in Kombination mit einer speziell angepassten Salzbrücke und c) Fotoaufnahme von Laboraufbau mit Platindraht (1) und (1'), Kapillare im Borosilikatglas (2) und (2'), fester KCl-Vorrat (3), gesättigte KCl-Lösung (4), AgCl-Beschichtung (5) des Silberdrahtes (7), Rohrgehäuse der Bezugselektrode (6), Verschluss (8) und (8'), elektrischer Kontakt bzw. Klemme (9), Salzbrückenlösung (10) und Rohrgehäuse der Salzbrücke (11)

Diese beiden Prozesse verlaufen ungefähr gleichzeitig und haben spürbare Auswirkungen. Mit der Zeit vergrößert sich langsam der Selenanteil in den PbSe-Schichten und ab einem späteren Zeitpunkt kommt es zu einem abrupten Verlust des Bezugspotenzials. Im ersten Fall muss der Arbeitselektrolyt gewechselt und im zweiten Fall (zusätzlich) die Bezugselektrode erneuert werden. Dabei zeigt die ausgewählte BE-Konstruktion ihre Vorteile gegenüber den anderen Aufbauvarianten:

- Sie ist mit einfachen Mitteln wie Borosilikatglasröhrchen und Platindraht realisierbar.
- Die Platindrahtkapillare hat einen Widerstand im 10^5 -Ohmbereich.

- Ein stabiles Referenzpotenzial existiert bei einer regulären Anwendung ca. 6 bis 9 Monate.
- Die Reparatur und Erneuerung bzw. Beladung sind kosteneffizient und einfach.

Der Platindraht bildet aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten beim Einschmelzen im Borosilikatglas eine feine Kapillare, welche einen reproduzierbaren nassen Kontaktübergang zur Bezugselektrode herstellt. Diese Kapillare kann bei einer Verstopfung ganz leicht mit dem Glüherhitzen des Pt-Drahtes wieder durchlässig gemacht werden. Das K_2PtCl_4 zerfällt dabei zu Platin und Kaliumchlorid. Die Ka^+ -Kationen können sich bei diesem Vorgang im Glas auflösen und Chlor verdunstet als Gas. Auch im Gegenfall lösen sich die feinen KCl-Kristalle in der wässrigen Lösung, wodurch der Durchfluss beim nächsten Kontakt mit Wasser(-Lösungen) wieder gewährleistet ist. In dieser Konstruktion kann der Silberdraht leicht aus der Elektrode herausgenommen werden. Dabei wird er chemisch-mechanisch gereinigt (geschliffen bzw. geätzt) und kann in einer KCl-Lösung elektrochemisch mit frischem AgCl erneut beschichtet werden. Diese Bezugselektrode bzw. das RE-Salzbrücke-System (Abbildung 3.5) wurde auf Basis eines 14/12-Stopfens aufgebaut. Daher hatte sie in allen Experimenten eine definierte Raumposition (Abbildung 3.5 c). Die schräg gebauten Schliffhalse des Kolbens sicherten auch für die weiteren Zellenbestandteile eine gewünschte und wiederholbare Ausrichtung unter dem Elektrolytspiegel.

Zur Prüfung der verbesserten Ag-AgCl-KCl_{sat}-Elektroden wurden ein Silberdraht mit neuer AgCl-Beschichtung sowie zwei industriell gefertigte Referenzelektroden der zweiten Art verwendet. Die Potenzialdifferenz wurde mit einem Digitalmultimeter (VC820, Conrad Electronic AG) gemessen. Das Voltmeter hatte einen hochohmigen Eingang ($> 1\text{ G}\Omega$) und war damit für die feineren Potenzialmessungen sehr gut geeignet. Alle drei Messungen wurden im Laborglas mit gesättigter KCl-Lösung unter 299 K durchgeführt. Zwischen der geprüften Referenzelektrode aus Abbildung 3.5 a und dem frisch beschichteten Ag/AgCl-Draht war wie erwartet keine spürbare Spannung messbar. Zwischen der ersten industriellen Bezugselektrode (Hg/Hg₂Cl₂/KCl, Model KE 10, NSK7, Sensortechnik Meinsberg GmbH) und der untersuchten Referenzelektrode wurde ein Potenzialunterschied von +40,1 mV gemessen. Der um 6,9 mV geringere Wert gegenüber dem theoretisch erwarteten lässt sich mit den Alterungsprozessen in der Kalomelektrode erklären: Die vorher klare innere KCl-Lösung wandelte sich mit der Zeit zu einer gelben und nicht durchsichtigen KCl-Suspension um. Trotz der Alterung funktionierte diese RE jedoch stabil. Als zweite Elektrode wurde die Bezugselektrode (Ag-AgCl-KCl_{3M}) des neuen pH-Testers (HI98103, Hanna Instruments Inc.) verwendet. Laut Sawyer et al. [74] muss diese Bezugselektrode unter 289 K um 210 mV positiver als SHE geladen werden, was zur Folge hat, dass unter gleichen Temperaturbedingungen die Ladung der zweiten Elektrode um 13 mV positiver als die der Referenzelektrode in Abbildung 3.5 a wird. Experimentell wurden +17,2 mV gemessen, wobei der Unterschied von +3,2 mV auf die unterschiedlichen KCl-Konzentrationen (3 M KCl gegenüber gesättigter Lösung) zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Analyse wurde entschieden:

- 1) Das Potenzial der hergestellten Bezugselektrode als glaubwürdig anzunehmen und
- 2) Die Konstruktion für die weiteren Experimente zuzulassen.

Eine Elektroabscheidung (ED) von dünnen Metallschichten (Kupfer, Nickel, Gold usw.) oder Metalloxidschichten (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO usw.) auf Metalloberflächen ist ein etablierter Industrieprozess und Schichtdicken von einzelnen Atomlagen bis zu mehreren Zentimetern sind erreichbar. Eine kontrollierte Abscheidung von komplexen (binären oder ternären) Halbleitern ist zwar komplizierter, aber immer noch eine sehr gut reproduzierbare Herstellungsmethode. Wenn z. B. eine wässrige Reaktionslösung sowohl Metallionen wie Zn^{2+} oder Pb^{2+} als auch die Chalkogenionen wie Se^{4-} oder Te^{4-} beinhaltet, wird es möglich, die II-VI-Verbindungshalbleiter wie PbSe [75] oder ZnTe [76] als Dünnschichten abzuscheiden. Aus diesem Grund können die meisten Beschichtungsprozesse von CdTe - und CuInSe_2 -Schichten sowie anderen Schichten bei der Produktion von Dünnschichtsolarzellen durch Elektroabscheidung ersetzt werden. Diese ist nicht nur ein komplizierter, sondern auch ein flexibler und wesentlich sparsamerer Prozess als CBD, denn es werden ausschließlich die Edukte verbraucht, die nur auf der Elektrodenoberfläche und nicht in dem Zellenvolumen reagieren. Statt zusätzlicher Komplexbildner kommen bei den kompensierten EDs mittlerweile oberflächenaktive Elektrolytadditive zum Einsatz. Sehr wichtig ist in diesen Prozessen die richtige Einstellung bzw. Stabilisierung der Wasserstoffionenaktivität in der Lösung. Der pH-Wert ist ein negativer Zehnerlogarithmus der Wasserstoffionenaktivität $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Die Wasserstoff- und Hydroxidionen sind in RedOx-Reaktionen beider Bleichalkogenidkomponenten beteiligt. Ihre Konzentrationsänderung und somit eine Änderung des pH-Werts wirken sich auf die Lage des chemischen Gleichgewichts aus. Wie in der Abbildung 3.6 illustriert ist, beeinflusst die Aktivität der Wasserstoffionen stark die RedOx-Reaktionen und ihre Dynamik unter dem gleichen Potenzial. Bei vielen Reaktionen (vgl. Abschnitte 4.1, 4.4 und 4.7) in wässrigen Lösungen wirken die Wasserstoff- bzw. die Hydroxidionen direkt oder als Katalysatoren. Ihre Aktivität hängt von der Art und der Konzentration der Elektrolytkomponenten bzw. von der Temperatur und dem Druck der gesamten Lösung ab. Eine Voranalyse der komplexen Parameterzusammenhänge bei der Elektroabscheidung bieten die Eh/pH-Diagramme an, die auch als Pourbaix-Diagramme bekannt sind (Abbildung 3.6). Sie bilden auf eine einfache Weise den Einfluss des Elektrodenpotenzials (Eh-Wert) und der Wasserstoffionenaktivität (pH-Wert) auf die Stabilität und den Zustand von festen, gelösten und gasförmigen Komponenten in komplexen wässrigen Reaktionsgemischen ab. Das Eh/pH-Diagrammfeld wird im Allgemeinen innerhalb des Wasserstabilitätsbereiches unter der Annahme der gleichen Aktivitäten der Reaktionspartner und des thermodynamischen Gleichgewichtes berechnet. Die pH-Abhängigkeit folgt aus den Elektroneutralitätsgleichungen und bildet die Linien parallel zur pH-Abszisse. Die Potenzialabhängigkeiten sind gegenüber dem Potenzial an der Bezugselektrode bestimmt und stellen die Linien parallel zur Eh-Ordinate dar. Die schrägen Grenzlinien sind von beiden Größen beeinflusst und zeigen die Aggregatzustandsübergänge.

In Abbildung 3.6 ist das Eduktenverhalten bei der PbSe-Elektroabscheidung jeweils für die einzelnen Arbeitselektrolytkomponenten dargestellt. Die Potenziale wurden anhand einer gesättigten Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode ermittelt. Diese Berechnung wurde im Programm „HSC Chemistry“ von Outotec Oyj ausgeführt und basierte auf dem sog. StabCal-Algorithmus [77, 78].

Tabelle 3.1 Eingangsparameter für die Berechnung von Pourbaix-Diagrammen in Abbildung 3.7

Elektrolyt-Komponenten	Konzentration c, mol/L	Molmasse M, g/mol	Menge N, mol	Molalität b, mol/kg	
				Arbeitslösung	Frische Lösung
PbN₂O₆	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3121 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,584 \cdot 10^{-1}$	$4,591 \cdot 10^{-1}$
Se	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,896 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,200 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
CdN₂O₆	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0847 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	4,5839	4,5911
HNO₃	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,896 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Die Eingangsdaten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Zusammensetzung und die Rolle des Cadmiumnitrats in der PbSe-Elektroabscheidung werden in den Abschnitten 4.1, 4.4 und 4.7 detailliert diskutiert. In allen drei Teildiagrammen der Abbildung 3.6 stellen die schrägen Punktlinien die Grenzen der Wasserstabilitätsbereiche dar. Die blauen Strichlinien trennen die Existenzbereiche von bestimmten Ionen, welche blau beschriftet sind. Die schwarzen durchgezogenen Linien markieren die Eh-pH-Bereiche der wasserunlöslichen Verbindungen, welche in schwarzer Schrift dargestellt sind. Ein möglicher Arbeitsbereich von +190 mV bis -380 mV existiert für die PbSe-Abscheidung theoretisch bei pH-Werten von 0,1 bis 5. Die rote Strichlinie markiert jedoch den optimalen Wert pH = 2,0, welcher bereits von Froment et al. [79] gefunden und geprüft wurde. Die Linien und Punkte auf den Pourbaix-Diagrammen sind mit gewissen Vereinfachungen verbunden. Vor allem repräsentieren diese keine quantisierten Grenzen, sondern kontinuierliche Grenzbereiche. Die thermodynamischen Phänomene der Elektroabscheidung von Verbindungshalbleitern wurden von F. A. Kröger im Jahre 1978 gründlich analysiert [80]. Eine elektrostimierte Reduktion von Metallen und ihren Verbindungen (z. B. PbSe, ZnTe usw.) unter positiveren Potenzialen als dem Nernst-Potenzial der zugehörigen Volumenabscheidung ist auch als Unterpotenzialabscheidung bekannt (eng. underpotential deposition, kurz UPD). Unter UPD-Bedingungen ist eine gut kontrollierbare Ablage der Atommonolagen (auch als elektrochemische Atomlagenabscheidung oder e-ALD bekannt) von Metallverbindungen möglich [81–83]. Beispielsweise reagieren bei den Prozessen die an der Oberfläche adsorbierten Metallatome gleich mit den dabei reduzierten Chalkogenatomen. Als Ergebnis werden in diesem Fall die Chalkogenidschichten als einzelne Molekülmonolagen nach und nach gebildet.

Eine Reduktion von Metallionen (Me^{n+}) in Verbindungshalbleitern bei den ED-Abscheidungen in wässrigen Elektrolyten sieht eine Ladungsübertragung durch die Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt vor. Der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt wird jedoch nicht immer leitend und das bedeutet, dass der Kontakt wie eine Diode in Durchlass- oder in Sperrrichtung geschaltet werden kann.

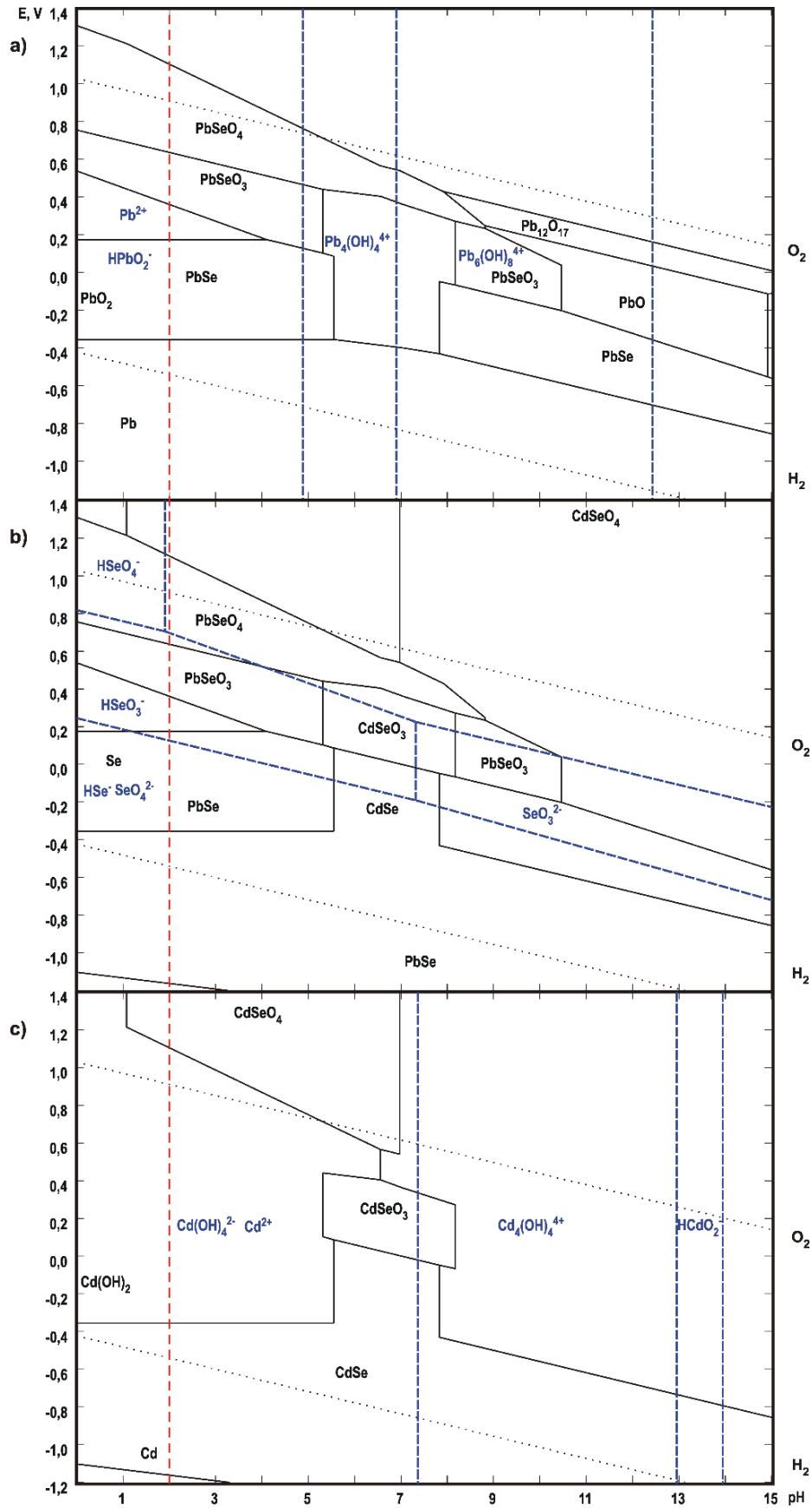


Abbildung 3.6 Pourbaix- oder Eh/pH-Diagramme als eigene grafische Darstellung des berechneten Verhaltens der PbSe-Edukte im wässrigen Arbeitselektrolyten (Berechnung der Potenziale gegenüber dem Potenzial einer Ag-AgCl- KCl_{sat} -Bezugselektrode) für: a) Blei (Pb); b) Selen (Se); c) Cadmium (Cd)

Auf diese Weise kann jede Ladungsübertragung an der Grenzfläche über das Leitungs- oder das Valenzband der Halbleiter erfolgen [84]. Somit hängen die Reduktions- bzw. Oxidationsströme durch den Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt u. a. von der Lage der Energiebänder und der Besetzung von Energiezuständen ab. Daraus folgt eine Beschreibung des Verhaltens der Halbleiterarbeits Elektrode in wässrigen Elektrolyten mit Strom-Spannungs-Kennlinien und dazugehörigen Banddiagrammen, welche in Abbildung 3.7 präsentiert werden. Wie bei den üblichen Dioden kann dieser Kontakt entweder mit einem extern angelegten Potenzial oder durch eine Beleuchtung vorgespannt werden. In den beiden Teilbildern 3.7 a und b ist links oben eine anodische Auflösung unter Oxidationspotenzial ($E_{AE} = E_{Ox}$) und links unten eine kathodische Abscheidung unter Unterpotenzialen ($E_{AE} = E_{UPD}$) und Reduktionspotenzialen ($E_{AE} = E_{Red}$) dargestellt. Diese sind an den $I_{AE}(E_{AE})$ -Diagrammen 3.7 a und b angedeutet. Weiterhin entspricht eine Flachbandbedingung ($E_{AE} = E_{fb}$) am $I_{AE}(E_{AE})$ -Diagramm dem vollen Beladen der Doppelschicht im Elektrolyten mit der Tiefe x_{DS} und der Raumladungszone mit der Tiefe x_{RLZ} im Halbleiter (links). E_C und E_V sind die Grenzen der Leitungs- bzw. der Valenzbänder und E_F ist das Fermi-niveau in beiden Halbleiter. Der kathodische Strom an den $I_{AE}(E_{AE})$ -Diagrammen entspricht einer Reduktion der Kationen (Metallabscheidung) oder Protonen. Unter anodischen Potenzialen werden die Elektronen aus der Halbleiteroberfläche entnommen, was der Halbleiteroberflächenoxidation bzw. Zersetzung entspricht. Die Teilbilder 3.7 a und 3.7 b stellen links die Banddiagramme dar, die den beiden o. g. RedOx-Prozessen entsprechen. Bei noch höheren positiven Potenzialen kommt es zu einer O_2 -Bildung, was nur auf chemisch stabilen Edelmetall- oder Glaskarbonelektroden erfolgen kann. Bei den stark negativen Potenzialen wird jedoch H_2 gebildet. Die Potenziale $O_2 \uparrow$ und $H_2 \uparrow$ bilden den Wasserstabilitätsbereich ab.

Die IV-Kennlinien oder die Amperometrie-kurven unterscheiden sich grundsätzlich für die n- und p-leitenden Halbleiterelektroden. Der negative Strom durch die n-leitende Elektrode steigt auch ohne externe Beleuchtung nach der Unterpotenzialabscheidung ($E_{AE} = E_{UPD}$) mit zunehmendem kathodischen Potenzial weiter steil an (Abbildung 3.7 a, rechts: $E_{AE} < E_{fb}$). Bei den negativen Ladungen stärker als das Reduktionspotenzial von festem Metall ($E_{AE} = E_{Red}$) wird der Strom weiter bis zur H_2 -Bildung steigen. Unabhängig von der Natur der Festkörperelektroden entsteht im Elektrolyten an der Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze eine sog. Doppelschicht. Damit sind eine kompakte polarisierte Schicht von adsorbierten Wassermolekülen an der Arbeitselektrodenoberfläche und eine diffuse Ladungszone in der ionischen Lösung gemeint. Unter den Gleichgewichtsbedingungen belädt die Doppelschicht die Halbleiterelektrode mit dem sog. Nullladungspotenzial und bildet damit eine Raumladungszone im festen Halbleiter aus. Die Kompensation der Nullladung braucht eine externe Elektrodenvorspannung mit der Größe E_{fb} . Das Aufladen der Doppelschicht an der Arbeitselektrode-Elektro-

lyt-Grenze wurde bei jedem Start der Gleichstromabscheidung bzw. in jedem Zyklus der Wechselstromabscheidung bemerkbar. Dieses Phänomen und sein Einfluss auf die Elektroabscheidung werden in den Abschnitten 4.4.1, 4.4.2 und 4.7.2 noch mehrmals diskutiert.

Bei der Elektroabscheidung von komplexen Verbindungen tritt häufig ein weiteres Phänomen auf. Die Halbleiterschichtanteile reduzieren sich nicht immer mit der gleichen Geschwindigkeit. Die Bildung von PbSe-Molekülen z. B. verlangsamt sich aufgrund einer langsameren Kinetik der Selenionen im Wasser [80]. Das Blei reduziert sich schneller und manchmal im Überschuss und verbindet sich dann an der Oberfläche zum Teil oder vollständig mit dem Selen („selenisiert“). Allgemein gibt es drei Möglichkeiten, für Blei- und Selenionen ein stöchiometrisches 1:1-Verhältnis zu erreichen:

1. Verringerung der Konzentration von Pb^{2+} -Ionen,
2. Anwendung der Pb^{2+} -Adhäsion-Inhibitoren und
3. regelmäßiges Oxidieren bzw. Auflösen des Bleiüberschusses aus der PbSe-Schicht.

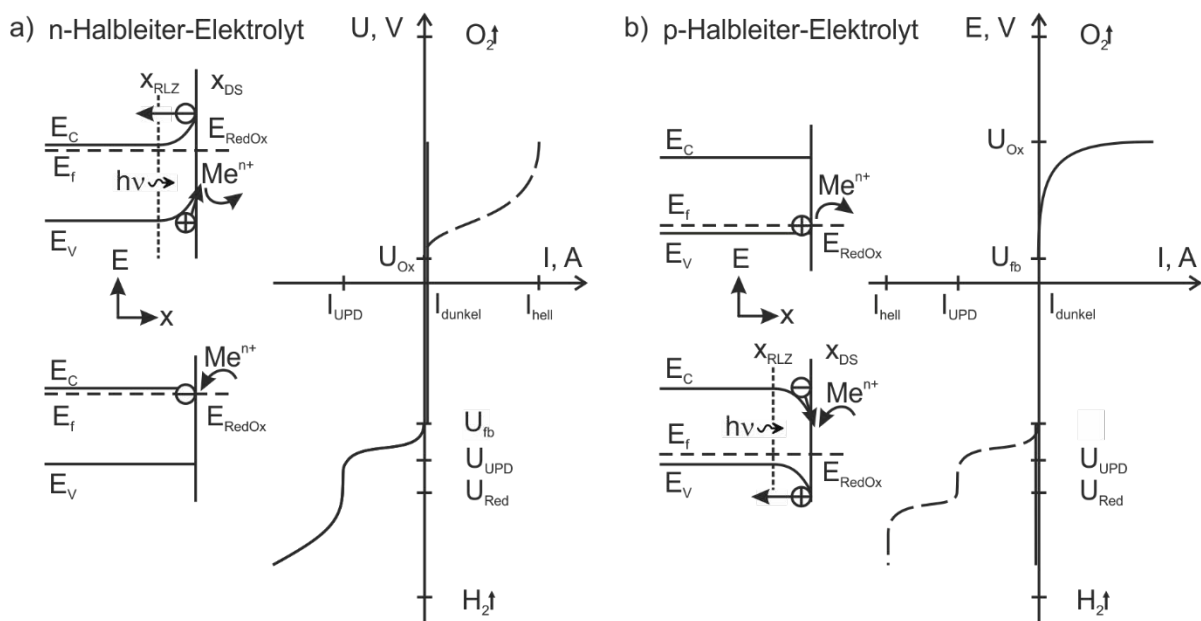


Abbildung 3.7 Eigene Darstellung von Potenzial/Stromkennlinien der Arbeitselektroden IAE(EAE) auf Basis von (a) n-leitenden und (b) p-leitenden Halbleitern in wässrigen Elektrolyten. Die Banddiagramme repräsentieren (jeweils links) und die Amperometrie-Kurven (jeweils rechts) die bestimmten Elektrodenzustände bei den RedOx-Reaktionen in beiden Teilbildern [84]

Die optimale Konzentration von Blei- und Selenionen (1.) und eine Anreicherung des Elektrolyten mit Cadmiumionen (2.) wurden bereits von Froment et al. vorgeschlagen und experimentell begründet [75, 85]. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Herstellungsmethode bei der PbSe-Abscheidung auf die n-leitenden InP-Arbeitselektroden ursprünglich angenommen (vgl. Abschnitt 4.4.1) [75, 80]. Am Anfang war mit dem Rezept auch die Schichtstöchiometrie ($\text{Pb:Se} = 1:1$) ohne großen Aufwand problemlos reproduzierbar (vgl. Abschnitt 4.5.1). Die p-leitenden InP- und ZnTe-Substrate benötigten jedoch zur Unterstützung der Kationenreduktionen eine externe Beleuchtung (vgl. Abschnitte 4.4.2 und 4.7.1). Solch eine lichtunterstützte Elektroabscheidung hat den Einfluss eines negativen Phänomens

verstärkt. Die Oberfläche von den Verbindungshalbleiterwerkstoffe beinhaltet die üblichen lokalen Materialunterschiede. Dazu gehören die 0- oder 1-dimensionalen Gitterdefekte, Konzentrationschwankungen oder Fremdatome. Diese dienen teilweise als die sog. Schnappzentren (eng. traps) für die Minoritätsladungsträger. Unter Beleuchtung kommt es zu einer verstärkten Bildung der lokalen Potenzialunterschiede auf der Arbeitselektrodenoberfläche. Eine Beleuchtung von konstant und lokal unterschiedlich negativ beladenen p-leitenden Substraten rief die Entstehung eines mehr oder weniger lokalisierten Bleiüberschusses in den PbSe-Schichten hervor. Nur eine fein kontrollierte Wechselstrombelastung (3.) der p-InP- und p-ZnTe-Arbeitselektroden erlaubte die Wiederherstellung der PbSe-Stöchiometrie in den Schichten (vgl. Abschnitte 4.5.2 und 5.7.2).

Abschließend muss noch die extreme Oberflächenempfindlichkeit der CBD- und ED-Prozesse erläutert werden. Die Kontaminationen bzw. die Oberflächendefekte führen fast immer zu unerwünschten „seitlichen“ Reaktionen bzw. Störungen beim Schichtwachstum bei der Abscheidung. Aus diesem Grund ist eine sorgfältige chemisch-mechanische Vorbereitung der Substratoberflächen genauso wichtig wie die Reinheit der Chemikalien oder die dynamische Kontrolle der Prozessparameter bei der Beschichtung. Die ersten zwei Parameter wurden manuell kontrolliert. Die Aufnahme und Steuerung des Stromflusses durch die Zelle hat das programmierbare Potentiostat VersaSTAT 4 unter VersaStudio-Programmierungsumgebung (Princeton Applied Research) übernommen. Das Verständnis der o. g. Phänomene und eine sorgfältige Kontrolle der vorgestellten Prozessparameter haben eine Schichtabscheidung mit reproduzierbaren Dicken von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern ermöglicht. Die erzeugten Dünnschichten wurden umfassend analysiert (vgl. Abschnitte 3.3 und 4) und weiterhin für die Produktion von Solarzellenprototypen (vgl. Abschnitte 4 und 5) verwendet.

3.2.3 Magnetronzerstäubung

Sputtern oder Zerstäuben ist ein physikalisches Niedertemperaturabscheidungsverfahren für die Produktion hochhomogener Dünnschichten auf den unterschiedlichen Substraten durch ein energiereiches Ionenbombardement einer Festkörperquelle (Target). Das Zerstäuben stellt eine Variante des PVD-Verfahrens (eng. Physical Vapor Deposition oder physikalische Dampfphasenabscheidung) dar, wobei das Niederdruckplasma in einem Edelgas (z. B. Argon) mit einer Hochfrequenzspannung in einer Vakuumkammer (Abbildung 3.8) gezündet wird. Das Sputtern geschieht normalerweise bei einem Gasdruck von 10^{-3} bis 10^2 mbar. Das Quellenmaterial wird dabei auch bei niedrigen Temperaturen herausgelöst und direkt in die Gasphase zerstäubt. Die zu beschichtenden Substrate müssen mit der Prozesstemperatur und der Atmosphäre kompatibel sein. Diese können sowohl aus Metallen (Al, Cu, Ni, Au usw.) als auch aus Isolatoren (Glas, Metalloxide und einige Polymere) oder Halbleitern (Si, GaAs, InP, ZnTe bzw. PbSe u. a.) bzw. ihren Kompositionen bestehen. Durch das Antreiben eines Magnetrons (Abbildung 3.8, Komponente 10) mit der Hochfrequenzspannung werden die Edelgasatome (a) ionisiert (b) und in den Plasmazustand überführt. Die Elektronen im Plasma werden im elektrischen Feld

beschleunigt und im Magnetfeld aufgrund der Lorenz-Kraft auf die Spiralbahnen in der Nähe des Targets abgelenkt. Das Magnetfeld hält die Elektronen nahe an der Target-Oberfläche, wobei ihre Dichte an den Stellen am höchsten wird, wo das Magnetfeld parallel zur Target-Oberfläche liegt. Die Edelgas-kationen erleben in diesem Bereich regelmäßig Stöße mit den Elektronen und werden auf das Target (1) beschleunigt. Beim Ionenaufprall (c) wird das Target Atom für Atom abgetragen (d) und in diesem Bereich bilden sich die für das Magnetronzerstäuben typischen Erosionsgräben. Die Substratoberfläche (3) wird beim normalen Sputtern aufgrund ihrer Entfernung zum hochreaktiven Plasmavolumen nicht abgetragen, sondern beschichtet. Der Proben-Target-Abstand ist jedoch begrenzt, weil er zwingend kürzer als die mittlere freie Weglänge der zerstäubten Teilchen sein muss. Unter diesen Voraussetzungen wird der Ionisationsgrad des Plasmas in den bestimmten Bereichen nicht nur verstärkt, sondern das Plasma wird räumlich so begrenzt, dass nur die Targetteilchen (d) das zu beschichtende Substrat (3) erreichen. Diese setzen sich dort durch eine optionale Schattenmaske (4) Atom für Atom bzw. Molekül für Molekül oder sogar auch Cluster für Cluster ab und bilden damit die erwünschte Schichtstruktur. Falls das Sputtern ohne chemische Reaktionen verläuft, ist die Beschichtungsrate linear von der Magnetronleistung und der Beschichtungszeit abhängig. Die reaktive Zerstäubung verläuft gleichzeitig mit den chemischen Reaktionen innerhalb des Kammervolumens bzw. an der Substratoberfläche (f). Diese Art der Zerstäubung benötigt eine kontrollierte Zufuhr von mindestens einem reaktiven Gas oder einem Gasgemisch (e). Die Beschichtungsrate ist im Fall des reaktiven Sputterns nicht mehr konstant und hängt von mehreren Parametern wie Druck, Temperatur, räumliche Zufuhrkonfiguration der Reagenzien, Art der Edukte usw. ab. Die hohe kinetische Energie der Targetatome sorgt für eine sehr gute Schichthaftung. Einige Sputter-Anlagen ermöglichen auch das Anlegen einer Vorspannung (Bias) an dem Substrattisch (5), um durch die zusätzliche Beschleunigung der Targetionen eine noch bessere Haftung bzw. eine höhere Dichte der gewünschten Schichten an der Probenoberfläche zu erzeugen. Da eine hochempfindliche Substratoberfläche durch die Targetionen beschädigt werden kann, wurde die Biasoption beim Zerstäuben von Zinkoxid (ZnO) im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht benutzt. Dagegen wurde bewusst versucht, die zu beschichtenden Strukturen vor mechanischem Schaden zu schützen. Ein höherer Partialdruck der Arbeitsgase (ca. 10^{-1} mbar) verringert z. B. die mittlere Weglänge der Targetstaubteilchen bzw. ihre kinetische Energie erheblich. Die Proben werden dann deutlich weniger beschädigt, aber die ZnO-Schichten haften und leiten dabei eher schlechter. Außerdem verringert sich die Auflösung der Maskenbeschattung mit den kürzeren mittleren Weglängen, sodass Kompromisse beim Prozess eingegangen wurden, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Für die Untersuchung der leitenden ZnO:Al-Schichten und die Auswertung der Prozessparameter wurde ursprünglich ein vereinfachter Zerstäubungsprozess angewandt. Die Einflüsse von Plasmaleistung, Beschichtungszeit und Substrattemperatur auf die Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schichten

wurden an den Proben vom Typ a definiert, wobei mögliche kinetische Beschädigungen der Substratoberfläche vernachlässigt wurden. Bei Proben mit empfindlichen Oberflächen wurde die Zerstäubung komplexer gestaltet und verlief normalerweise in zwei bzw. drei Schritten. Zunächst wurde eine nanometerdünne nicht strukturierte und isolierende ZnO-Schutzschicht aufgebracht, auf der entweder eine strukturierte leitende ZnO:Al- oder die strukturierten Al₂O₃- und ZnO:Al-Schichten zerstäubt wurde.

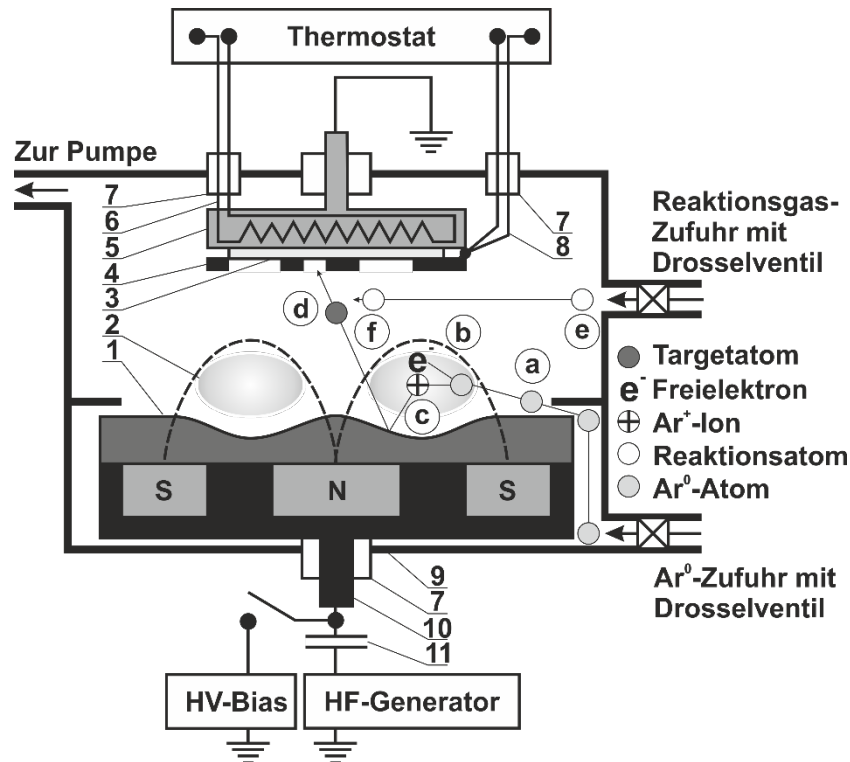


Abbildung 3.8 Eigene Darstellung vom Prinzip der reaktiven Magnetronsputteranlage: Festkörperquelle (1) am Magnetron (10); Ar-Plasma (2); Substrat bzw. Probe (3); Schattenmaske (4); Substrattisch (5) mit der Heizung (6) und Thermopaar (8); elektrische Vakuumdurchführung (7); Vakuumkammer (9); Trennkondensator (11)

Zum Abschluss wurde eine strukturierte Al-Schicht auf den Rand der ZnO-Kontakte aufgebracht. Diese Maßnahmen werden im Abschnitt 4 näher erläutert. Alle diese Prozessparameter waren entscheidend für die Funktionalität der erzeugten Heteroübergänge. Die ZnO-Sputtern wurde auf den PbSe-Schichtoberflächen geprüft. Die Schichten zeigten eine gute Homogenität und waren glatt, dicht und gut leitend. Daher waren auch die resultierenden Doppelheterostrukturen nach der ZnO-Sputtern fehlerfrei und funktionsfähig (vgl. Abschnitte 4 und 5).

3.3 Feinanalysemethoden

In diesem Abschnitt werden die Merkmale der speziellen Feinanalysemethoden erläutert. Dabei werden die Vor- und Nachteile der Analysetechniken zur Auswertung der Topologie, der kristallinen Struktur, der chemischen Zusammensetzung, der Elektronenorbitalstruktur und des Lichtabsorptionsvermögens der untersuchten Dünnschichten und Heterostrukturen für die zu entwickelnde HC-Solarzelle vorgestellt.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die wichtigsten Informationen über die Topologie, die chemische Zusammensetzung und die kristalline Struktur der erzeugten Dünnschichten bzw. Heterostrukturen wurden mithilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) ULTRA 55 SmartSEM von Carl Zeiss Microscopy gewonnen. Dieses komplexe Analysensystem verfügt über eine Feldemittersäule mit einer modernen Elektronenoptik und ist u. a. mit sämtlichen Detektoren ausgestattet [86]. Abbildung 3.9 präsentiert die erste aus den drei Messmethoden, welche fast immer zusammen bei der Probenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskop in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Teilbild 3.9 a stellt eine schematische Messanordnung innerhalb der REM-Vakuumkammer nach der Endapertur der Elektronenstrahlsäule schematisch dar. Der Probenstisch ist hier für die Schichtdickenmessung und die EBSD-Analyse auf 70° zur waagerechten Position gekippt. Bei einer Wechselwirkung eines Primärelektronenstrahls (PE) in seinem Fokusbereich mit dem Probenwerkstoff entsteht eine Vielzahl von Sekundärteilchen.

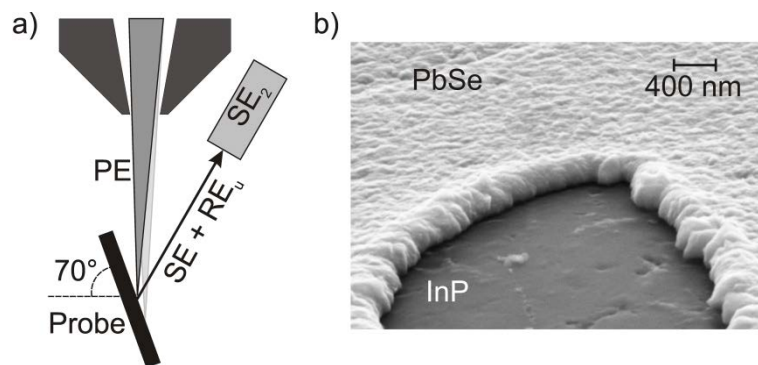


Abbildung 3.9 Topografieanalyse mit Rasterelektronenmikroskopie: a) Eigene Darstellung von Strahlengänge mit schematischer Anordnung; b) Repräsentative Kippaufnahme einer Heterostruktur

Die Sekundärelektronen (SE) bzw. ungebogenen Rückstreuerelektronen (RE_u) wurden im ULTRA 55 SmartSEM mit dem SE_2 -Detektor aufgenommen. Die resultierenden Detektorsignale wurden für eine Topografieanalyse genutzt. Die Sekundärelektronen verfügen über eine relativ niedrige Energie im Bereich unter 50 eV und werden in Abhängigkeit von ihrem Entstehungsprozess und ihrem Oberflächenausgangsort in vier Gruppen eingeteilt. Die SE_1 entstehen in der Probe durch nicht elastische Streuung der Primärelektronen, verlassen die Probenoberfläche im unmittelbaren Fokuszentrum und tragen die Topografieinformation im Messsignal bei. Die SE_2 entstehen nach Mehrfachstreuungen innerhalb des Probenvolumens und verlassen die Oberfläche in einem größeren Abstand vom Fokuszentrum, daher verfügen sie zum Teil auch über die Materialinformation. Die SE_3 entstehen durch Wechselwirkungen der Rückstreuerelektronen mit der Mikroskopkamera bzw. durch mehrfache Streuung im Probenvolumen an weit entfernten Orten ausgehend vom Fokuszentrum. Die SE_4 entwickeln sich durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Primärstrahlengang. Die SE_3 und SE_4 erhöhen das Rauschverhältnis der Bildinformation und werden mit einem spezifischen Design der REM-Elektronensäule unterbunden.

Alle Elektronen, die eine Energie über 50 eV besitzen, werden als Rückstreuelektronen (RE_u) bezeichnet. Sie werden durch elastische Streuungen in einem wesentlich tieferen Bereich des Anregungsvolumens (sog. Anregungsbirne) erzeugt und beinhalten somit Informationen über die Materialzusammensetzung und die Kristallstruktur aus der Probentiefe. Mittels des SE_2 -Detektors des REMs ULTRA-55 (Carl Zeiss Microscopy GmbH) wurde die Analyse der SE_2 und der RE_u realisiert [86]. Auf diese Weise war es möglich, anhand der SE_2 -Aufnahmen eine visuelle Unterscheidung der PbSe-Schichten des InP- und ZnTe-Substratmaterials vorzunehmen und die Topologien der beiden Oberflächen zu untersuchen (Abbildung 3.9 c und Abschnitte 4.1.4, 4.5.1, 4.5.2 und 4.7.2).

3.3.2 Diffraktometrie der Rückstreuelektronen

Sinn und Zweck der Auswertung der Rückstreuelektronen-Beugungsmuster (eng. Electron Backscatter Diffraction oder EBSD) ist die Untersuchung der Kristallstruktur der komplexen Proben. Die EBSD-Analyse ist sowohl in senkrechter als auch in lateraler Richtungen möglich. Die RE-Beugung entsteht, wenn die relativ hochenergetischen Primärelektronen die Probenoberfläche bombardieren. Die PE dringen bis zu 10 μm tief in das Probenvolumen ein und werden auf ihrem Weg vom Kristallgitter beugungsgemäß in unmittelbarer Nähe vom Untersuchungsort zurückgestreut (Abbildung 3.10 a). Die gebeugten Rückstreuelektronen (RE_g) werden gleich nach der REM-Aufnahme des Untersuchungsortes mit dem EBSD-Detektor registriert. Bei der Messung der Dünnschichtproben unter dem senkrechten PE-Strahl wird vom Substrat ein höheres Signal als von der Schicht empfangen. Um den Elektronenweg in der Schicht zu verlängern und so mehr Signal aus dem Oberflächenvolumen zu gewinnen, werden solche Proben um 70° zur Elektronenstrahlachse gekippt (Abbildung 3.9 a).

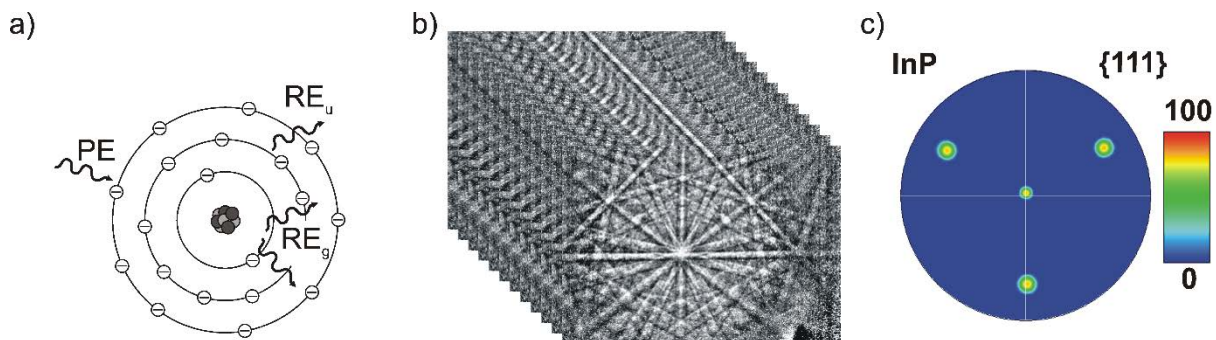


Abbildung 3.10 Hauptschritte der Kristallstrukturanalyse mittels Diffraktometrie von Rückstreuelektronen: a) Eigene Darstellung von Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit einem Atom; b) EBSD-Aufnahme als Paket der Beugungsmuster; c) Datenzusammenfassung als Polfigur; Primär- (PE), ungebeugte (RE_u) und gebeugte (RE_g) Rückstreuelektronen. {111} ist die Bezeichnung einer der Grundkristallzellebenen vom Indiumphosphid [88]

Ein Rasterscan innerhalb des zu untersuchenden Bereichs ergibt eine komplexe RE-Beugung im Raum für jeden Messpunkt. Die Flächenabbildungen der Beugungsmuster können als Kikuchi-Linien [87] mit dem speziellen Szintillationsdetektor aufgenommen (Abbildung 3.10 b). Die erfassten Daten werden im PC-Programm bis zur Grundkristallzelle rückgerechnet und als individuelle Datensätze für jeden Messpunkt zwischengespeichert. Die Polfiguren (s. Abbildung 3.10 c) bieten eine übersichtliche

Darstellung der gesamten Daten des zu untersuchenden Bereichs. In der vorliegenden Arbeit wurde ein REM-Untersystem aus dem EBSD-Detektor und dem Programm „QUANTAX CrystAlign“ von Bruker Nano GmbH verwendet. Die Bestimmung der Grundkristallzellen wurde auf Basis der Daten aus den Datenbanken Crystal Structure Database (ICSD) und Crystallography Open Database (COD) durchgeführt. Bei jeder EBSD-Messung wurden die Proben an folgenden drei Punkten analysiert: am nackten Substrat, am vollbeschichteten Substrat und am Schicht-Substrat-Randbereich.

Als Ergebnis wurden die Werkstoffnamen und -phasen sowie die Raumposition der Grundkristallzellen gewonnen. Die Raumausrichtung jeder Grundkristallzelle ist bei der EBSD-Messung mit der Trinität der Eulerwinkel φ_1 , Φ und φ_2 beschrieben. Eine Raumpositionsanalyse der entsprechenden Grundkristallzellen ergibt die qualitative und die quantitative Erkennung der Substrat- und Schichtoberflächenqualität, der Feststoffphasen der Substrat- und Schichtwerkstoffe bzw. die Ausrichtung der Kristallflächen im Substrat und in der Schicht (vgl. Abschnitte 4.1.4, 4.5.1 und 4.5.2). In komplexen Fällen wie z. B. bei einer Heteroepitaxie einer PbSe-Dünnschicht am ZnTe-Substrat (vgl. Abschnitt 4.7.3) ist es oftmals trotz der verfeinerten EBSD-Messmethode der Bruker Nano GmbH sehr schwierig, den Schichtwerkstoff vom Substratwerkstoff zu unterscheiden. Der Kristallgitterunterschied der beiden kubischen Werkstoffe ist sehr klein ($< 0,4\%$). Die lückenlos und glatt beschichtete Probenoberfläche unter dem REM hat auch wenig Aussagekraft. In solchen Fällen hat die Röntgenspektroskopie die fehlenden Informationsanteile geliefert.

3.3.3 Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung von Atomen eines Prüflings (eng. energy dispersive X-ray spectroscopy oder EDX) stellt eine etablierte Methode zur Erkennung seiner chemischer Zusammensetzung dar. Der Primärelektronenstrahl versetzt im Probenvolumen die Atome in einen instabilen Energiezustand. Dies erfolgt aufgrund der Wechselwirkung der PE mit den Elektronen auf den Atomorbitalen, welche entweder herausgeschlagen (HE) oder in höhere Energiezustände versetzt werden (Abbildung 3.11 a). Bei der Atomrelaxation gehen die angeregten Elektronen aus einer „höheren“ auf eine unbesetzte „niedrigere“ (K, L oder M) Atomorbitalbahn über, wobei die Energiedifferenz bei jedem strahlenden Übergang für die Entstehung der charakteristischen Röntgenquanten (L_α , K_α und K_β) verantwortlich ist. Diese Photonen können mit einem Siliziumdrift-detektor (eng. Silicon Drift Detector, SDD) empfangen und am Computer in Form eines Spektrums energiedispersiv dargestellt werden (Abbildung 3.11 b). In der vorliegenden Arbeit wurde eine EDX-Firmware aus einem „XFlash 5030“-Detektor und dem Programm „Quantax Esprit“ von Bruker Nano GmbH innerhalb der SmartSEM-Anlage verwendet. Die Position einer Linie im Spektrum auf der Energieskala ist charakteristisch für jedes Element bzw. für jeden Elektronenübergang. Die Linienhöhe als Intensitätsmaß in Zählimpulsen pro Sekunde (eng. counts per second oder CPS) stellt die Konzentration des jeweiligen Elementes innerhalb der Probe dar.

Bei der EDX-Analyse existieren jedoch einige Begrenzungen für die Probentypen und die Analysereproduzierbarkeit. Wichtigste Voraussetzung einer jeden sauberen Erkennung der chemischen Zusammensetzung war die Vakuumtauglichkeit der Proben, wodurch bei EDX die flüssigen Elektrolyte und manche im Epoxidharz eingebetteten Proben ausgeschlossen waren. Die Dünnschichtstrukturen auf den relativ massiven Substraten erschweren ebenfalls die EDX-Analyse. Außerdem mussten die Primärelektronen für eine sichere EDX-Auswertung mit dem Quantax-Untersystem mindestens über eine doppelte (oder noch besser dreifach höhere) Energie als die analysierten charakteristischen Röntgenquanten verfügen. Tabelle 3.2 präsentiert in vereinfachter und abgekürzter Form die stärksten Energielinien der Röntgenemissionsphotonen im Bereich von 0 bis 30 keV. Gelb markiert sind in der Tabelle die Röntgenlinien, die in der Arbeit für die Analyse der chemischen Zusammensetzungen benutzt wurden und aus der Elementedatenbank von Bruker Nano GmbH stammen. Die aufgelisteten Elemente traten mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der EDX-Analyse von InP/PbSe- und ZnTe/PbSe-Heterostrukturen auf. Das Feldemissions-REM „SUPRA 55“ mit dem XFlash-Detektor ermöglicht eine Röntgenspektroskopie im Energiebereich der Primärelektronen von 5 bis 30 keV [86, 89]. Laut Tabelle 3.2 liegen mindestens zwei Röntgenlinien der jeweiligen Elemente im Bereich von 2 bis 14 keV, daher wurde die Beschleunigungsspannung des PE-Strahls bei der komplexen Analyse der Heterostrukturen auf 30 keV eingestellt.

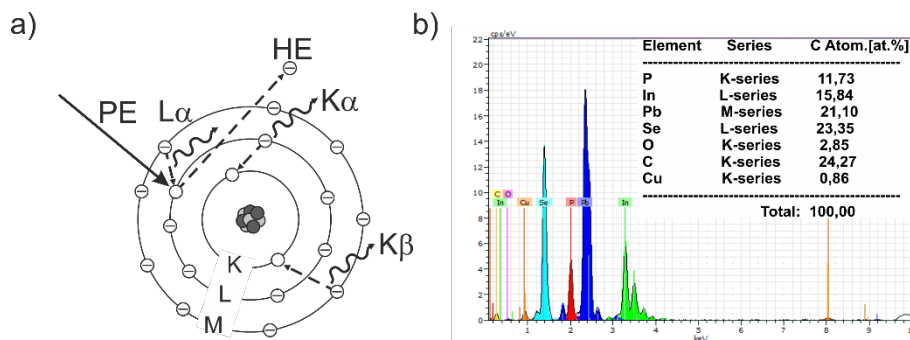


Abbildung 3.11 Hauptschritte der Erkennung von chemischer Zusammensetzung mittels Röntgenspektroskopie:
a) Eigene Darstellung von Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit einem Atom;
b) Repräsentatives EDX-Spektrum und daraus extrahierte Werkstoffanteile. Abkürzungen: Primär-(PE) und herausgeschlagene (HE) Elektronen; L_{α} , K_{α} und K_{β} -Röntgenphotonen

Die niederenergetischeren Röntgenfluoreszenzlinien mit Energien unter 2 keV erscheinen im EDX-Spektrum, insbesondere für die zu untersuchenden Dünnschichtelemente, mit ganz schwacher Intensität und großer Anzahl von Teilkomponenten (z. B. $L_{\alpha 1}$ und $L_{\alpha 2}$, $M_{\alpha 1}$ und $M_{\alpha 2}$ usw.) [90]. Dies erschwert die sichere Erkennung der einzelnen spektralen Peaks und ihre Separation von der Hintergrundbeleuchtung. Die relativ hochenergetischen Serien lassen sich im Gegenteil dazu relativ leicht mittels Fourier-Transformation entfalten. Je höher die Anregungsenergie jedoch wird, umso größer wird die Eindringtiefe (die sog. „Anregungsbirne“) der Elektronen bzw. das Wechselwirkungsvolumen.

Für die Dünnschichtproben, z. B. 20 nm bis 500 nm PbSe auf relativ „massiven“ InP- oder ZnTe-Substraten (~0,4 mm), bedeutet dies mindestens ein ca. tausendfach größeres Verhältnis zwischen Substrat- und Schichtsignal. Der geringe Signalanteil des Dünnschichtwerkstoffs im Gesamtspektrum vergrößert den relativen Fehler der gesamten EDX-Analyse (Abbildung 3.11 b, Tabelle). Weiterhin liegt beim Elementgehalt im Probenvolumen zwischen 100 % und 10 % der EDX-Messfehler im Bereich von 1 % bis 5 %. Bei einer Konzentration im Bereich von 10 % bis 1 % vergrößert er sich auf 3 % bis 10 % und für Konzentration zwischen 1 % bis 0,1 % wird der Messfehler größer als 10 % [89]. Die routinemäßige Prozesskontrolle der Herstellung der Dünnschichtproben wurde ohne Referenzmessungen an den „Werkstoffstandards“ bzw. „standardlos“ ausgeführt. Stattdessen wurde ein sog. ZAF-Erkennungsalgorithmus bei jeder Spektrumerkennung interaktiv angewandt. Allerdings lieferte diese Expressabschätzung nicht immer eine vertrauenswürdige Aussage. Dafür existieren einige Gründe.

Tabelle 3.2 Energie der Röntgenphotonen von ausgewählten Elementen für die EDX-Analyse der InP/PbSe- und ZnTe/PbSe-Heterostrukturen [86, 89]

Elemente	Röntgenfluoreszenzlinien, keV			
	K _α	K _β	L _α	L _β
Phosphor, P	2,02	2,14		
Nickel, Ni	7,48	8,26	0,85	0,87
Kupfer, Cu	8,05	8,9	0,93	0,95
Zink, Zn	8,64	9,57	1,01	1,03
Selen, Se	11,22	12,5	1,38	1,42
Brom, Br	11,92	13,29	1,48	1,53
Cadmium, Cd	23,17	26,09	3,13	3,32
Indium, In	24,21	27,21	3,29	3,49
Tellur, Te	27,47	30,99	3,77	4,03
Blei, Pb	74,96	84,92	10,55	12,61

Eine korrekte Auswertung der aufgenommenen Spektraldaten sieht die komplexen Korrekturen vor: die u. g. Methoden sind eine Basis für die korrekte Interpretation der charakteristischen Röntgenstrahlung. Sie berücksichtigen die Umgebung, in der das betreffende Element existiert. Die „Stopp-leistungskorrektur“ wird benötigt, wenn die Primärelektronen den Festkörper nicht konstant durchdringen. Ihre Verbreiterung hängt vom unterschiedlichen Elektronenabbremsvermögen der verschiedenen Werkstoffe ab. Die „Rückstreuungskorrektur“ berücksichtigt Signalverluste durch die Elektronen, die mit den Atomkernen kollidieren und dadurch aus der Probenoberfläche entweichen. Sie leisten damit keinen weiteren Beitrag zur Röntgenproduktion. Die „Absorptionskorrektur“ bezieht die Röntgenstrahlendämpfung ein, die entsteht, wenn die Photonen aus einer endlichen Probentiefe austreten. Die „Fluoreszenzkorrektur“ errechnet eine Signalverstärkung aufgrund der röntgenstrahlbedingten (minoritären) Fluoreszenz in der Probe. Die Absorptionskorrektur ist Funktion des Winkels zwischen der Probenoberfläche und dem Röntgenstrahlverbreitungsweg zum Spektrometer („Röntgenabnah-mewinkel“). Der Winkel beträgt etwa 40° für die aktuellen Modelle der EDX-Analysatoren. Die letzte

Korrektur ist in der Regel die wichtigste für die Dünnschichtproben. Der Einfallswinkel des PE-Strahls ist auch relevant, da die herkömmlichen Korrekturmethode auf normale Inzidenz setzen. Dadurch kann die Analyse bei anderen PE-Einfallswinkeln, wie es z. B. bei der komplexen REM-, EDX- und EBSD-Analyse der Fall war, leicht verfälscht werden. Das Problem wird in Kapitel 4 mehrfach angesprochen.

Das Akronym ZAF bezeichnet die weiteren Matrixkorrekturen wie die Atomzahl (Z), die Absorption (A) und die Fluoreszenz (F) des Materials. Bestimmte Berechnungsmethoden der ZAF-Korrektur wurden in den 1960er-Jahren entwickelt. Sie sind als Teile von ZAF-Standardalgorithmen aktuell überaus effektiv und bei der standardlosen EDX-Spektroskopie sehr populär. Die Z-Korrektur umfasst sowohl das Bremsvermögen als auch die Rückstreuungsfaktoren der analysierten Elemente. Die von der Absorption hervorgerufenen Effekte verursachen bei den Proben ähnlicher Dicke häufig die größten Fehler. Die letzte und oft überwiegend wichtige Fluoreszenzkorrektur berücksichtigt bestimmte Effekte bei der Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements. Diese Strahlung wird bei der Analyse von relativ dicken Proben durch eine sekundäre Röntgenfluoreszenz eines anderen Elements verstärkt. Das Phänomen führt zu einer falschen Konzentrationserkennung des ersten Elements. Für die Elemente mit Atomzahlen $Z > 20$ tritt dieser Effekt häufiger als bei den leichteren Elementen auf. Der F-Korrekturfaktor für die Dünnschichten ist üblicherweise proportional zu deren Dicke. Insbesondere die energiearme Strahlung der leichten Elemente wird durch einfache Ausdrücke im ZAF-Standardalgorithmus nicht ausreichend berücksichtigt, weil eine korrekte Berechnung der Absorptionskoeffizienten für die A-Korrektur nicht trivial ist. Aus diesem Grund muss in besonderen Fällen für eine Feinkorrektur der EDX-Spektren ein passendes Modell aus der folgenden Verfahrensliste ausgewählt werden [91]:

1. Die einfachsten „empirische“ Modelle, welche aus den experimentellen Daten folgen;
2. Der „ZAF-Algorithmus“ als das allgemeine algebraische Verfahren der ersten Ordnung, welches eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Röntgenstrahlintensität annimmt;
3. „Phi-rho-Z“, die $\phi(\rho z)$ -Methode, die auf Tiefenprofil- bzw. Tracer-Experimenten basiert;
4. „Monte Carlo“ als ein Statistikverfahren, welches die Wahrscheinlichkeiten von Elektronenwechselwirkungen insbesondere für ungewöhnliche Probengeometrien berücksichtigt.

Heutzutage leisten die PCs eine starke Hilfe bei der routinemäßigen automatischen Auswertung der EDX-Spektren. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden die Spektrumkorrekturen und die ZAF-Erkennung halbautomatisch im Programm „Quantax Esprit“ von Bruker Nano GmbH ausgeführt.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bzw. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (eng. X-ray fluorescence spectroscopy, XRF spectroscopy) ist eine weitere nahezu zerstörungsfreie qualitative und quantitative Methode auf Basis der induzierten Röntgenlumineszenz. Mittels RFA ist es möglich, die elementare Zusammensetzung der festen, pulverisierten, flüssigen oder Dünnschichtproben mit einer

ppm-Genauigkeit (Mikrogramm pro Gramm) außerhalb des Vakuums zu bestimmen. Da die „weiche“ Röntgenfluoreszenzstrahlung durch Luft absorbiert wird, erfolgt die RFA-Messung unter Schutzgas-, z. B. Heliumatmosphäre. Eine Argon-Methan-Mischung dient jedoch zur Signalverstärkung und wird dadurch als Zählgas bezeichnet. Während der Analyse (Abbildung 3.12) werden die kernnahen Elektronen in der Probe (7) ähnlich wie bei der EDX, nun aber mit einer primären Röntgenstrahlung (2), angeregt.

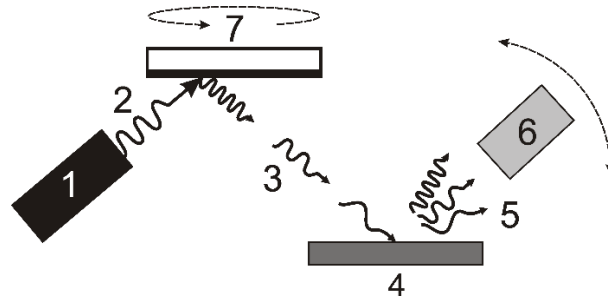


Abbildung 3.12 Eigene schematische Darstellung der Röntgenfluoreszenzspektroskopie-Methode

Beim Relaxieren senden die angeregten Elektronen ihre charakteristischen Röntgenfluoreszenzphotonen aus. Die ausgehende Probenstrahlung (3) durchdringt die Kollimatoren (nicht angezeigt) und wird am Analysatorkristall (4) wellenlängendispersiv zerlegt. Die unterschiedlichen Fluoreszenzkomponenten werden als einzelne Spektrallinien (5) mit dem Detektor (6) aufgenommen und ihrer Intensität am Computer entsprechend analysiert. Die Intensitätsanalyse erfolgt wie bei der EDX nach der Korrektur von Matrixeffekten und Linienüberlagerungen. Letztendlich ist das RFA-Messsystem einer Elementlinie ein Maß für die Elementkonzentration. Die RFA-Anlage S8 TIGER (Bruker AXS GmbH) unterliegt jedoch einigen Einschränkungen. Zunächst war die Analysefläche des kleinsten Probenadapters mindestens um das 4-Fach größer als die maximale Substratoberfläche der kristallinen Arbeitsproben, daher war das rauschfreie Messsignal für die Feinanalyse mit ppm-Genauigkeit nicht zu erwarten. Weiterhin war die gerätespezifische Röntgenquellenleistung von 4 kW für die komplexe Analyse der empfindlichen und teuren Halbleiterproben zu gefährlich. Eine mögliche Strahlbeschädigung der Proben wurde mit einem Mikroskopobjektträger aus Kalknatronglas geprüft. Dieser hatte nach einer RFA-Messung eine für die Glasstrahlschäden offensichtliche und spezifische Abdunkelung gezeigt. Dadurch wurde die RFA-Analyse bei den Halbleiterproben ausgeschlossen und nur die chemische Zusammensetzung der Arbeitselektrolyte angewandt. In den Abschnitten 4.1.4, 4.5.1, 4.5.2 und 4.7.3 werden die experimentelle Analyse der chemischen Zusammensetzung und die oben eingeführten Erkennungsprobleme an den Dünnschichtproben im Detail diskutiert.

Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (eng. X-ray photoelectron spectroscopy oder XPS) ist eine weitere kontaktlose und zerstörungsfreie Messmethode auf Basis des äußeren Photoeffektes (Abbildung 3.13 a). Hierbei werden Fotoelektronen ähnlich der RFA durch eine primäre Röntgenstrahlung

(2) aus einer Festkörperprobe herausgeschlagen und am Detektor (6) registriert. XPS-Systeme ermöglichen eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Festkörpers in der oberflächennahen Schicht durch Intensitäts- und Energieanalyse der Spektralpeaks in höchster Genauigkeit. Abbildung 3.13 b stellt die Ergebnisse einer Erkennung des Bindungsenergie-Peaks Zn3d eines ZnTe-Kristalls im Unifit-Programm anhand der Dublettenkomponenten (Abbildung 3.13 b, Tabelle) und die entsprechende Restfunktion (Abbildung 3.13 b, unten) dar. Bei einer winkelaufgelösten XPS-Messung wird die elektronische Struktur von Probenatomen bei unterschiedlicher Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung (2) bestimmt. Die Strahlung ist bei einer Röntgenquelle mit einem Al- oder Mg-Monochromator (1) generiert. Die Informationstiefe der XPS beträgt in der Regel einige Nanometer und ist extrem sensitiv zu den winzigen Konzentrationsvariationen bzw. zu der Oberflächenkontamination. Eine röntgenangeregte Rumpfelektronenabspaltung oder die Fotoemission (3) können vereinfacht in drei Schritten beschrieben werden:

1. Eine Anregung des Elektrons im inneren Atomorbital durch das einfallende Röntgenphoton;
2. Ein Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche;
3. Ein Austritt des nicht gestreuten bzw. elastisch gestreuten Photoelektrons aus der Probe.

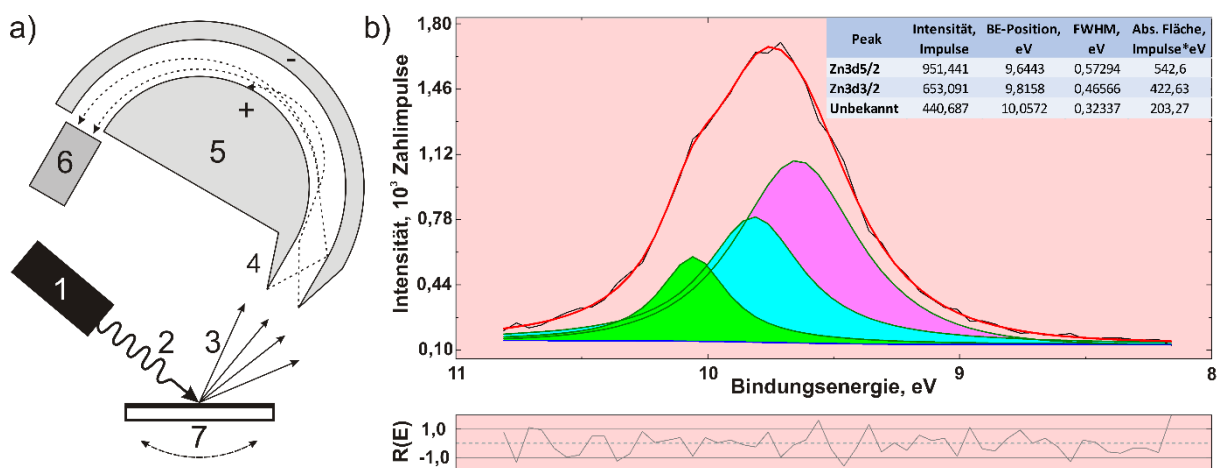


Abbildung 3.13 Winkelaufgelöste Röntgenfotoelektronenspektroskopie: a) Eigene schematische Darstellung von Strahlengängen; b) Repräsentatives Bindungsenergiespektrum im Bereich des Zn3d-Elektronenorbitals von einem ZnTe-Kristall und die daraus extrahierten Elektronenenergien

Die zu analysierende Bindungsenergie wird hierbei aus der kinetischen Energie der herausgeschlagenen Photoelektronen (3) berechnet und ist charakteristisch für jede Elektronenhülle des einfachen oder chemisch gebundenen Werkstoffatoms. Ein Halbkugelanalysator (5) mit der Elektronenoptik (4) in der XPS-Anlage selektiert die Photoelektronen energiedispersiv und übergibt diese sequenziell an einen Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) (6), sodass am Ende ein integriertes Spektrum (Intensität vs. Bindungsenergie) entsteht. Die XPS ist eine direkte Analytikmethode für die Bestimmung der Elektronenzustandsdichte sowohl in einzelnen Kristallen (z. B. InP, ZnTe oder PbSe) als auch in heterogenen Dünnschichten an Festkörpersubstraten.

Die XPS-Proben müssen jedoch wie auch bei einer REM-Messung mit dem Probentisch (lokale Masse, 7) der XPS-Anlage elektrisch verbunden sein und zudem die Ultrahochvakuumanforderungen erfüllen. Die Röntgenquelle (1) emittiert in derzeitigen XPS-Anlagen normalerweise die Elektronenbremsstrahlung des Aluminiums oder Magnesiums. Diese Strahlung wird z. B. auf die gemittelte Al-K α -Linie (1486,6 eV) monochromiert und mit der variablen Leistung auf einem kippbaren Probentisch (7) mit der Probe gerichtet. Dabei wird gerätespezifisch nur ein kleiner Fleck auf der Probenfläche bestrahlt. Die aktuellen Daten in der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich auf einem winkelaufgelösten Röntgenfotoelektronenspektroskop (Theta Probe ARXPS, Thermo Scientific BV & Co KG bei Innovent Jena e. V.) ausschließlich unter einem festen Emissionswinkel gewonnen. Die Position des Probentisches bei allen Messungen war immer waagrecht zur Oberflächennormalen ($90^\circ \pm 6^\circ$). Die röntgenbestrahlte Fläche betrug $700 \times 300 \mu\text{m}^2$ und die zugeführte Leistung der Röntgenquelle pendelte sich aufnahmespezifisch zwischen 150 und 300 W ein. Die Passenergie an einzelnen Messpunkten betrug entweder 5 oder 10 eV.

Eine chemische Zusammensetzung und eine Superposition der Rumpfelektronenorbitale bzw. der Valenzbandkante in den Substraten und den Dünnschichtheterostrukturen wurden durch eine sequenzielle Auflösung der einzelnen Bindungsenergiespektren bestimmt. Die öffentlich zugängliche NIST-Standarddatenbank (Nr. 20, Version 4.1) wurde als Quelle der Referenzdaten angewandt. Die dabei gewonnene Information diente nur zur Erkennung der werkstoffspezifischen tieferen Bindungsenergie-Peaks in extrem dünnen Heterostrukturen bzw. Referenzkristallen und Valenzbandkanten. Anhand der Daten wurden die Valenzbandversätze an den Schichtgrenzen in Heterostrukturen gewonnen. Die relevanten XPS-Messergebnisse werden in den Abschnitten 4.3, 4.5 und 4.7 detaillierter diskutiert.

3.3.4 Spektrometrie im sichtbaren und im Infrarotbereich

Es gibt zwei konzeptuell unterschiedliche Methoden, die Transmissions- bzw. Absorptionseigenschaften der Dünnschichten im optisch sichtbaren (VIS) bzw. im Infrarotbereich (IR) zu bestimmen. Allgemein wird im sog. Einstrahlspektrometer (Abbildung 3.14) am Anfang ein polychromer Strahl (2) der Lichtquelle (1) im Monochromator (3) (klassisch: Prismen- oder Gittersystem) in seine Spektrallinien zerlegt und sequenziell eine bestimmte Wellenlänge nach der anderen am Ausgang ausgegeben. Der monochrome Strahl (4) muss eine Probe belichten. Das Durchlicht bzw. Auflicht wird mit einem Detektor (7) aufgenommen. Die meisten klassischen Spektrometer arbeiten nach einem fortgeschrittenen Zweistrahlverfahren, bei dem das Licht mit einer Spiegelkombination in zwei gleiche Strahlen nach dem Monochromator aufgeteilt wird, wobei einer der Strahlen die Probe durchläuft, während der andere ungeschwächt als Vergleichsstrahl dient. Das Zweistrahlverfahren ist weniger störanfällig, weil die Fehlersignale wie die atmosphärischen und gerätebedingten Störungen im Interferenzmuster

der beiden Strahlen eliminiert werden. Der Detektor (7) (Foto- oder Thermoelement) empfängt in diesem Fall eine Energiedifferenz. Das Monochromatormodul (3) ist das Kernstück jedes Spektrometers und seine Konstruktion (Abbildung 3.14) definiert den Wellenlängenbereich sowie das Auflösungsvermögen des Spektrometers. Je kleiner die Spalten vor und nach dem Monochromator sind, desto größer ist die spektrale Auflösung, aber umso geringer ist die Strahlungsintensität. Die Anwendung räumlich aufgelöster CCD-Sensoren (eng. charge-coupled device) hat den Aufbau neuer Messgeräte ermöglicht: z. B. Gitterspektrometer, welche über unbewegliche Elemente (wie z. B. Spalt, Gitter usw.) verfügen, oder sog. hyperspektrale Kameras (eng. Imaging Spectrometer), welche für jedes Bildpixel ein eigenes Spektrum aufnehmen. Eine elegante Verbesserung des Zweistrahlverfahrens ist der Ersatz des Interferometers vor einem Fotoempfänger mit zwei Fotoempfängern und einem Differenzialverstärker nach dem Beugungselement. Statt einer klassischen Energiedifferenz wird mit einer Signaldifferenz operiert. Das Messsignal wird dann nach der ausreichenden Verstärkung am Computer weiterverarbeitet und übernimmt gleichzeitig auch die Steuerung des Spektrometers. Es vereinfacht und verkleinert das Messgerät bzw. schließt die anfälligen beweglichen Elemente aus seiner Konstruktion aus. Die Anzeige der einzelnen Spektren erfolgt dann letztendlich als Signalstärkeverteilung gemäß der Transmissions- oder Absorptionsintensität über die Wellenlänge oder die Wellenzahl.

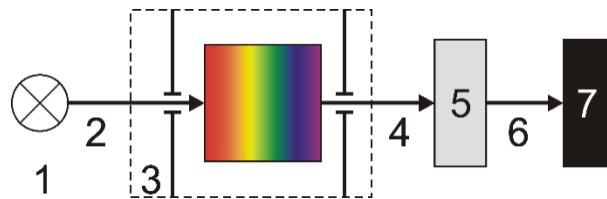


Abbildung 3.14 Eigene Darstellung von Anordnung des einfachen optischen Spektroskops (Einstrahlprinzip)

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) stellt eine eigenständige Ableitung der klassischen Spektroskopie dar. Der Monochromator im klassischen FTIR-Spektrometer wird durch einen Michelson-Interferometer ersetzt. Der polychrome Strahl der Lichtquelle wird ähnlich wie bei Zweistrahlmethode in zwei Teilstrahlen zerlegt. Danach kommt jedoch der erste Teilstrahl durch oder reflektiert von der Probe ab und wirkt nach den Reflexionen im Spiegelsystem mit mindestens einem beweglichen Spiegel mit Referenzteilstrahl im Interferometer zusammen. Die beiden Strahlkomponenten erzeugen dann zusammen ein charakteristisches Interferogramm für jede Position des beweglichen Spiegels. Die Interferogramme werden anschließend mit einem CCD-Detektor zeitaufgelöst aufgenommen. Das Messsignal wird bei der FTIR-Spektrometrie am Computer jedoch speziell bearbeitet. Das gesamte Interferogramm oder Signalmuster des kontinuierlichen Spektrums wird als integrale Summe von einzelnen Cosinus-Funktionen interpretiert. Mathematisch bedeutet dies nichts anderes als eine Fourier-Transformation des Messsignals und gibt dieser Messmethode ihren Namen. Bei einer

FTIR-Aufnahme bewegt sich der einstellbare Spiegel im Interferometer innerhalb der sog. Abtastlänge. Das spektrale Auflösungsvermögen der FTIR-Methode ist direkt proportional zur Abtastlänge.

Eine korrekte Darstellung in der klassischen Spektroskopie erfordert die Mittelung von mehreren Messpunkten pro Spektrallinie, wodurch sich die Aufnahmezeit am jeweiligen Messpunkt verlängert. Im Gegensatz zur klassischen Spektrometrie hängt das Auflösungsvermögen im FTIR-Spektrometer nicht von der Anzahl der aufgenommenen Messpunkte, sondern nur von der Abtastlänge ab. Weiterhin wird die Probe bei einer FTIR-Messung mit einem kreisförmig ausgedehnten Lichtbündel bestrahlt. Dies erhöht den Lichtleistungsdurchgang und verbessert die Kleinsignalaufnahme. Ein besonderer Vorteil der FTIR-Spektrometrie liegt in der kontinuierlichen und spektral breitbandigen Belichtung der Probe, denn so wird mit jeder FTIR-Messung das gesamte Spektrum erfasst. Dadurch ist die Zeit einer kompletten Spektralaufnahme deutlich kürzer und die Wahrscheinlichkeit der möglichen Verzerrungen im Messergebnis geringer. Aufgrund der diskret gemessenen Interferogrammen sind jedoch auch die daraus berechneten FTIR-Spektren diskret. Dadurch erscheinen spezifische Phänomene, welche mit einem höheren Aufwand kompensiert oder beseitigt werden müssen [92]. Bei einer FTIR-Spektrometrie kann das Messsignal z. B. unendlich oft entlang der Wellenzahlachse repliziert werden. Anders gesagt wird das Nyquist-Stabilitätskriterium verletzt. Daher müssen vor einer Fourier-Transformation die spektralen Intervallgrenzen so eingegeben werden, dass innerhalb dieser Grenzen die zu messende spektrale Strahlungsleistung nicht null wird. Der Effekt kann durch geeignete optische oder mathematische Filter auf den gewünschten Bereich eingeschränkt werden. Bei einer fehlerhaften Angabe der Intervallgrenzen bzw. Auswahl der Filter wird das Spektrum durch den „Aliasing“-Effekt verfälscht. Auch im Fall eines Unterschiedes der berechneten Spektralpunkte zu den vorhandenen (gemessenen) Spektrallinien werden diese gedämpft oder sogar komplett weggeschnitten (sog. „Picket-Fence-Effekt“). Dies könnte mittels einer Erhöhung der Datenmatrixgröße mit virtuellen Nullpunkten vor der Fourier-Transformation beseitigt werden (sog. „Zero-Filling“). Weiterhin kann die Linienform des berechneten Spektrums aufgrund der endlichen Interferogrammlänge gestört werden (sog. „Leakage-Effekt“). Diese Störungen werden mithilfe besonderer Signalfilter verringert (Hann-Fenster in sog. „Apodisation“). Wie bei den oben vorgestellten EDX-, EBSD- und RFA-Methoden wurde auch bei der FTIR-Analyse in der vorliegenden Arbeit die interaktive Hilfe von Spektrometerprogrammen bei der Datenerfassung genutzt.

Eine modulare Konstruktion der Monochromatoren des Einzelstrahl-Gitter-Spektrometers „Spekol“ (380–910 nm; VEB Carl Zeiss Jena) bzw. des Einzelstrahl-Prismen-Spektrometers „STM-2“ (0,2–40,0 μm ; VEB Carl Zeiss Jena) und des FTIR-Spektrometers „Nicolet iS 5“ (7800–350 cm^{-1} ; Thermo Fisher Scientific Germany BV & Co KG) erlaubte eine flexible Vermessung von Reflexions- bzw. Transmissionsspektren der PbSe- und ZnO-Schichten auf Kalknatronglas- oder Saphirsubstraten (vgl. Ab-

schnitt 4.1.4). Das „Spekol“ sicherte auch die spektral aufgelöste Probenbeleuchtung bei der Bestimmung von differentiellen spektralen Empfindlichkeiten (eng. Differential Spectral Response oder DSR) des zweiten Solarzellenprototyps (vgl. Abschnitte 3.4.2 und 4.7.5). Der feste Aufbau des Gitter-Monochromators zusammen mit dem CCD-Detektor im MAS 40-120 (380–950 nm; Instrument Systems GmbH) ist dagegen spezifisch für Vermessungen der konventionellen Lichtquellen geeignet und wurde für die Charakterisierung einer besonderen Leuchtdiode innerhalb einer fotoelektrochemischen Zelle (vgl. Abschnitt 4.7.2) benutzt.

3.4 Optoelektrische Analyse

Die Charakterisierung der Lichtempfindlichkeit und des Energieumwandlungsvermögens der hergestellten PV-Strukturen ist unentbehrlich bei der Entwicklung von neuen Solarzellen. Die im Abschnitt 2.4 theoretisch postulierten Phänomene wurden experimentell mithilfe der Analyse der I - V -Kennlinien, der Quanteneffizienz und der Ausbeute der lichtangeregten Heißladungsträger geprüft. Diese Analyse lieferte auch die Informationen für die zukünftige Verbesserung des Solarzellenkonzepts und der Herstellungstechnologie.

3.4.1 Dunkel- und Hellkennlinien

Die Dunkelkennlinie ist eine wichtige Charakterisierungsmethode bei der optoelektrischen Analyse von Solarzellen. Wie im Abschnitt 2.1 bereits erwähnt wurde, verhalten sich die üblichen Solarzellen wie die großflächigen Fotodioden, die als Fotostromquelle betrieben werden. Die Analyse ihrer I - V -Kennlinien wird beeinflusst durch:

- Untersuchung der Solarzellen hauptsächlich nur zwischen Sperr- und Durchlassbetrieb;
- Darstellung des Stroms der Minoritätsladungsträger gegenüber der angelegten Vorspannung.

Bei der Aufnahme einer Dunkelkennlinie werden die Minoritätsladungsträger elektrisch in die Solarzelle injiziert (Strom I_0) und nicht optoelektrisch in deren Raumladungszone erzeugt (Strom I_G). Die Injektion erfolgt beim kontrollierten Anlegen einer Vorspannung (eng. bias voltage) an die Solarzellenkontakte. Die injizierten und fotogenerierten Ladungsträger sind in den klassischen Solarzellen grundsätzlich gleichwertig und die Dunkelkennlinie liefert eine Teilinformation über die Prozesse in der Solarzelle ohne Umgebungseinflüsse. In HC-Solarzellen haben die injizierten und fotogenerierten Ladungsträger verschiedene Temperaturen. Damit kann die Kennlinienaufnahme nur ein Teil der (langsamen) Prozessen in HC-Solarzelle charakterisieren und muss mit weiteren Messverfahren (s. Abschnitte 3.4.2 und 3.4.3) ergänzt werden. Im Idealfall muss aber eine I - V -Messung im Dunklen eine stark exponentielle durch den Punkt (0V; 0A) laufende Diodenkennlinie erzeugen. Die realen Solarzellen verfügen über eine I - V -Abhängigkeit, welche um den Dunkelsättigungsstrom I_0 versetzt ist. In der Abbildung 3.15 sind die Dunkel- und Hellkennlinien derselben polykristallinen Siliziumsolarzelle dargestellt. Diese Zelle hatte eine Fläche von $9,6 \text{ cm}^2$ und wurde entsprechend der AM-1,5-Bedingungen beleuchtet. Die Beleuchtungsbedingungen wurden mit einem Sonnensimulator SS150 von Scientech Inc. simuliert. Die

vermessene Solarzelle zeigte einen sehr kleinen Shunt-Widerstandswert und noch kleinere Serienwiderstandswerte. Auf Basis der Messdaten und der Gleichung 2.1.1 c wurde ein verstärkter Einfluss der seriellen und parallelen Widerstände simuliert (hellblau Kurve in Abbildung 3.15). Die Hellkennlinie unter standardisierter Beleuchtung liefert weitere Anteile der Solarzellencharakteristik. Mithilfe dieser Abhängigkeiten werden die Punkte der maximalen Leistung $P_{\max}(V_{PmP}; I_{PmP})$ der jeweiligen Solarzellen bestimmt. Das Rechteck aus den Strichlinien $I_{PmP}(V_{PmP})$ in der Abbildung 3.15 bildet die IV -Kennlinie einer idealen Solarzelle ab. In reellen Solarzellen weicht diese aufgrund der Verluste von den mehreren Punkten des idealen IV ab. Die hellblaue Kurve in Abbildung 3.15 stellt den Einfluss von serielltem R_s und Shunt-Widerstand R_p auf die Hellkennlinie dar. Für die Bestimmung des allgemeinen Gütemaßes der Solarzellen wurde ein sog. Füllfaktor definiert, der die IV -Werte von drei Betriebspunkten der Solarzelle wie folgt zusammenfasst:

$$FF = \frac{V_{PmP} I_{PmP}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (3.5)$$

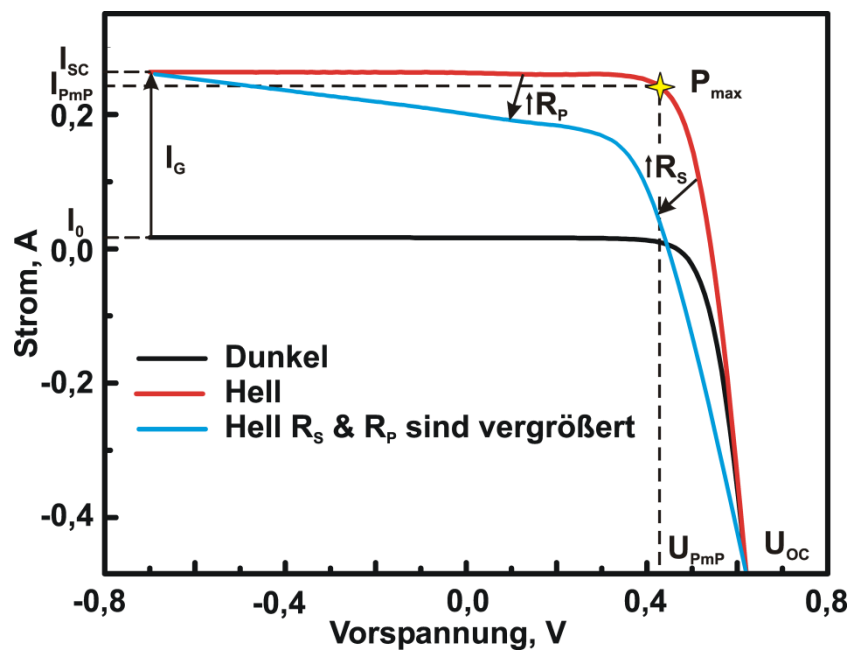


Abbildung 3.15 Eigene Darstellung von Dunkel- (schwarz) und Hellkennlinie (gemessene – rot, simulierte – blau) einer konventionellen polykristallinen Siliziumsolarzelle

Der Füllfaktor FF fällt von 100 % für die ideale Solarzelle nach unten ab für die reellen Solarzellen. Der FF der Solarzelle mit den Kennlinien in der Abbildung 3.15 betrug 73,2 %. Diese Größe eignet sich sehr gut für einen Vergleich der Solarzellen und lässt aufgrund der Leerlaufspannungen für den spektral normierten Wirkungsgrad vereinfachte Berechnungen zu. Anders gesagt, je niedriger diese dimensionslose Kennzahl ist, desto niedriger wird der Wirkungsgrad der Solarzelle. Da in der Realität am Shunt-Widerstand R_p ein Teil der erzeugten Leistung bereits innerhalb der Solarzelle verloren geht, muss dieser Wert möglichst nahe am Kurzschlussbetrieb der Solarzelle bestimmt werden. Dabei sind die Werte der Beleuchtungsstärke und der Zelltemperatur unentbehrlich (Abbildungen 2.1 und 2.3). Die

Solarzelle kann unter diesen Bedingungen mit der internen Stromquelle I_G und dem Verlustwiderstand R_P beschrieben werden [40]:

$$V_{\text{Licht}} = I_G R_P - I_{\text{Licht}} R_P, \quad (3.6)$$

Dies gilt, wenn $I_G - I_{\text{Licht}} \ll I_G$ und $R_P \gg R_S$ sind. Aus der Gleichung 3.6 folgt eine Steigerung der Hellkennlinie im Kurzschlusspunkt zu:

$$\frac{dV_{\text{Licht}}}{dI_{\text{Licht}}} = -R_P \quad (3.7)$$

Für die Bestimmung des Serienwiderstands der Solarzelle R_S müssen mindestens zwei Hellkennlinienaufnahmen unter variabler Beleuchtung durchgeführt werden [93]. Die Temperatur und die spektrale Verteilung der Beleuchtung müssen im Laufe der Messungen konstant gehalten werden. Bei jeder Beleuchtungsstärke werden der Kurzschlussstrom I_{SCx} und der Arbeitspunkt (V_x, I_x) unter $I_x = 0,5 I_{SCx}$ für die Indizes $x = 1, 2$ bestimmt. Dann lässt sich der Serienwiderstand wie folgt berechnen:

$$R_S = \frac{U_2 - U_1}{I_{SC1} - I_{SC2}} \quad (3.8)$$

Eine zusätzliche Berechnung des Widerstands im Punkt der maximalen Leistung (I_{PMP}, V_{PMP}) wurde von A. Wagner als ein Bewertungsmaß der Genauigkeit bei der R_S -Bestimmung angeraten [40]. Diese Empfehlung ist für die Qualitätskontrolle der industriereifen Solarzellen von großer Bedeutung. Zurzeit sind die Quellen von Injektionsträgern und Messeinheiten in einem Gerät kombiniert, sodass die Dunkel- und Hellkennlinien entweder mittels SourceMeter Unit (SMU, z. B. Keithley 2401) oder mit einem Potentiostaten (AMETEK Inc. VersaStat 3) einfach und automatisch aufgenommen werden können. Beide Geräte verfügen über einen sehr hohen Eingangswiderstand ($> 20 \text{ k}\Omega/\text{V}$), was für die plausiblen Leerlaufspannungsmessungen unabdingbar erforderlich ist. Außerdem ermöglichen sie präzise Kurzschlussstromaufnahmen auch unter sehr niedrigen Vorspannungen ($< 10 \text{ mV}$). In der Regel, z. B. bei der Fertigung, werden die industriellen Solarzellen mit einer klassischen Vierleitermessung (eng. four point probes oder 4PP) geprüft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch Sonderstrukturen und Solarzellenprototypen hergestellt, um das neue Solarzellenkonzept zu prüfen. Diese Strukturen haben vereinzelt nur einige Mikrokontaktstellen, sodass ausschließlich Drei- oder sogar nur Zweileitermessungen (3PP oder 2PP) möglich waren. Außerdem ist ein elektrisches Ankoppeln an die Dünnschichtstrukturen jederzeit mit der Gefahr von schädlichen Kratzern oder Durchstichen verbunden und konnte trotz der sequenziellen Messplatzverbesserungen nicht ausreichend vermindert werden. Solche Ausfälle waren bei den Messungen sowohl an den einzelnen Dünnschichtproben als auch an den fertigen Doppelheterostrukturen sehr kritisch. Zusätzlich zeigten die entwickelten Heterostrukturen außergewöhnliche Eigenschaften und müssen daher noch detaillierter theoretisch beschrieben werden. Das Problem wird in den Abschnitten 4.5.4, 4.5.5 und 4.7.5 weiterdiskutiert.

Eine wichtige Ableitung der klassischen I/V -Messung lag den zwei besonderen Messmethoden $SUNs-V_{OC}$ und $SUN-I_{SC}$ zugrunde [94, 95]. In einer solchen Konfiguration wird die Solarzelle im Leerlauf betrieben und die Beleuchtungsintensität mit einer separaten Solarzelle bzw. Fotodiode überwacht. Das Signal des Beleuchtungssensors ist linear proportional zum Fluss der Photonen und kann damit den Fotogenerationsstrom in der zu untersuchenden Solarzelle gut darstellen. Der Leerlaufbetrieb ($SUNs-V_{OC}$) schließt jeden Einfluss des eigenen Serienwiderstands der Solarzelle auf die Messergebnisse aus und ermöglicht eine Feinsignalanalyse bzw. vereinfacht die Messelektronik.

3.4.2 Spektrale Empfindlichkeit und Quanteneffizienz

Die Realisierung von PV-Standardbedingungen, beispielsweise eines AM0 / AM1,5-Spektrums, einer 1 kW/m^2 -Beleuchtung, einer Zelltemperatur von 298 K bis 301 K und $V_{SC} < 20 \text{ mV}$ bzw. $I_{OC} < 5 \text{ }\mu\text{A}$, ist für jede Kalibration der konventionellen Solarzellen sehr aufwendig, daher erweist sich eine Kalibration der alternativen Solarzellen, z. B. der Strukturen in der vorliegenden Arbeit, unter solchen Bedingungen als unmöglich oder nicht sinnvoll. Eine Auswertung der spektralen Empfindlichkeit (eng. Spectral Responsivity oder SR) bietet einen Ausweg aus dieser fatalen Beschränkung. Die SR-Methode für die Photovoltaik wurde am Ende der 1980er-Jahre entwickelt [96] und hat sich seitdem weltweit vor allem in der Industrie etabliert [97]. Die derzeitige Auswahl der Leucht- und Laserdioden hat weitere Fortschritte in der Weiterentwicklung der Methoden ermöglicht [98, 99], wobei das Prinzip gleich bleibt (Abbildung 3.16). Die zu untersuchende Solarzelle wird mit zwei Strahlen kontrolliert beleuchtet. Ein kontinuierlicher Weißlicht- oder monochromer Strahl (4) bekannter Intensität generiert in der Probe (1) eine Vorspannung. Ein modulierter Strahl (3) bekannter Intensität beleuchtet dieselbe Stelle mit variabler Wellenlänge und tastet damit den gewünschten Spektralbereich ab. Die resultierenden Fotospannungsimpulse werden mit einer Messspitze (2) empfangen und am Lock-in-Verstärker aufgenommen. Ein Kondensator (6) schneidet dabei die Gleichstromkomponenten im Messsignal ab. Ein Signal-Generator steuert den modulierten Strahl (3) und den Kondensator (6).

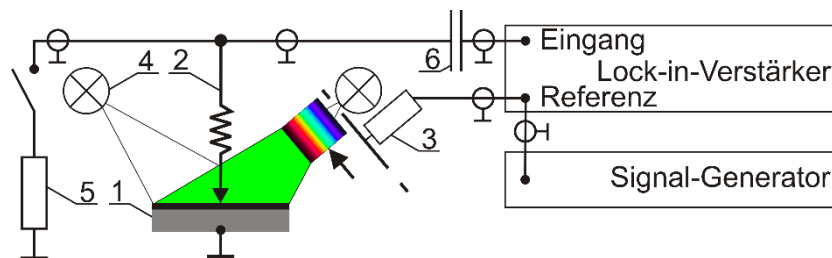


Abbildung 3.16 Eigene Darstellung vom Messprinzip für Auswertung der spektralen Empfindlichkeit

Ein schaltbarer bzw. regelbarer Shunt-Widerstand erlaubt die Auswahl bestimmter Arbeitspunkte auf der spektralaufgelösten Kennlinie (vom Leerlauf bis zum Kurzschluss). In der vorliegenden Arbeit wurde die Probe (1) mit dem Widerstand (5) so belastet, dass die Störsignale aus der Umgebung im 10- bis 100-fachen Verhältnis gegenüber der Messsignalamplitude unterdrückt wurden. Die spektrale Empfindlichkeit einer Probe wird dann aus dem Verhältnis des gemessenen Fotostroms I_{Licht} zur Bestrahlungsstärke $\mathfrak{S}(\lambda)$ bei einer festen Wellenlänge λ berechnet:

$$SR(\lambda) = \frac{I_{\text{Licht}}}{\mathfrak{I}(\lambda)} \quad (3.9)$$

Hierbei gilt für $\mathfrak{I}(\lambda) = \Phi(\lambda)/A$ mit Fläche A ein Photonenfluss $\Phi(\lambda) = \frac{N_{hv}(\lambda)}{N_A}$. $N_{hv}(\lambda)$ ist die Menge der absorbierten Photonen bei einer Wellenlänge λ und N_A ist die Avogadrozahl. Die Quanteneffizienz der Probe stellt das Verhältnis der Menge von generierten Elektronen N_{un} im Fotostrom zur $N_{hv}(\lambda)$:

$$QE(\lambda) = \frac{N_{un}}{N_{hv}(\lambda)} = \frac{hvN_{un}}{\mathfrak{I}(\lambda)} \quad (3.10)$$

Aus dieser Definition der Quanteneffizienz und Gleichung 3.9 folgt:

$$QE(\lambda) = \frac{hvSR(\lambda)}{I_{\text{Licht}}} = \frac{hc}{q\lambda} SR(\lambda) \quad (3.11)$$

Diese Analysemethode findet bei der Auswertung der optoelektrischen Eigenschaften des zweiten Solarzellenprototyps im Abschnitt 4.7.5 ihren Einsatz.

3.4.3 Zweistrahlmethode

Die Aufnahme einer Kennlinie von Hot-Carrier-Solarzellen ist keine triviale Aufgabe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür eine Sonderableitung vom o. g. Messverfahren, der Zweistrahlmethode, angewandt. Das Messprinzip folgt aus der Bandstruktur (Abbildung 2.2 c) der neu zu entwickelnden Doppelheterostrukturen. Bei der Zweistrahlaufnahme simulieren zwei heterostrukturspezifische monochromatische Strahlquellen (Abbildung 3.17) die Sonnenstrahlung. Der erste kurzwellige Biaslaser (2) sorgt mit seiner kontinuierlichen und nicht modulierten Strahlung (CW) für das „Erhitzen“ der Ladungsträger in der Absorberschicht und definiert durch seine Lichtintensität die Menge der heißen Ladungsträger. Der zweite langwellige CW-Abtastlaser (3) wird mit Rechteckimpulsen bei einer konstanten Intensität moduliert. Die Photonenenergie dieses Lasers muss vergleichbar mit der Bandlücke des Absorberhalbleiters und geringer als die gesamte Barriere in der Heterostruktur werden.

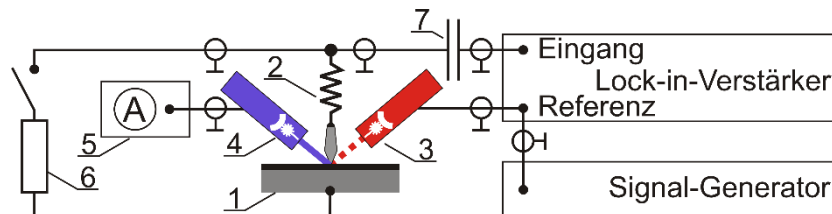


Abbildung 3.17 Eigene Darstellung der Zweistrahlmethode für die Erkennung des Heißladungsträgeranteils im Fotostrom der optoelektrischen Strukturen

Im Fall des schmalbandigen Absorbers (z. B. PbSe) ist eine Abtaststrahlung mindestens im mittleren Infrarotbereich (MWIR) erforderlich. Das bedeutet, dass in einer Doppelheterostruktur des Typs I (Abbildung 2.5) allein diese Beleuchtung keinen Fotostrom aufrufen wird. Die Photonenenergie der Biasstrahlung muss jedoch ausreichend hoch sein, um den Fotoladungsträgern im Absorber die Überquerung der höchsten Heterobarriere in der Doppelheterostruktur zu ermöglichen. Allein durch diese

Biasbeleuchtung wird eine kontinuierliche thermionische Emission der Heißladungsträger in die Filterbereiche erzeugt. Auf diese Weise entsteht ein konstanter Fotostrom, womit alle Ladungsträger der unterschiedlichen Energien beteiligt werden. In dem Fotostrom können die Heißladungsträger nicht erkannt werden. Die Fotostromimpulse, welche mit IR-Abtastlaser erzeugt sind, werden dann im Gegensatz die Heißladungsträger repräsentieren. Die Leistung des Probenlasers (MWIR) muss während der Messung konstant bleiben. Dabei wird die variable Leistung des Biaslasers eine Untersuchung der Barrierenhöhe des energiewirksamen Kontakts ermöglichen. Die Probe (1) in Abbildung 3.17 muss mit ihrem Rückkontakt mit der lokalen Masse verbunden werden. Die Fotostromaufnahme erfolgte durch einen transparenten Frontkontakt. Während für die Aufnahme direkt am PbSe-Absorber an dieser Stelle eine Feder mit Bleispitze (2) montiert wurde, kam für den Kontakt der Doppelheterostruktur mit einem ZnO-Frontkontakt eine Kupfer- oder Silberspitze zum Einsatz. Das Lasermodul (4) hatte einen Messausgang der eingebauten Referenzfotodiode und wurde mit dem Treiber (5) am PC gesteuert. Der Strom der Referenzfotodiode wurde zuvor charakterisiert und danach für die Überwachung der Beleuchtungsintensität genutzt. Der Shunt-Widerstand (6) wandelte wie in SR/QE-Methode (vgl. Abschnitt 3.4.2) den Probenfotostrom in die Messspannung um, sodass die Störsignale aus der Umgebung im 10- bis 100-fachen Verhältnis gegenüber der Messsignalamplitude unterdrückt wurden. Die Gleichspannungskomponente wurde mit einem Trennkondensator (7) vor dem Lock-in-Verstärker abgeschnitten. Das Steuern sowohl des Probenlasers als auch des Lock-in-Verstärkers wurde vom gleichen Rechteckimpulsgenerator realisiert. Der Fotostrom der Referenzdiode und der Fotostrom der Probe wurden mit den Labormultimetern aufgenommen und in einem speziellen LabView-Messprogramm ausgewertet.

Die im Abschnitt 3.4 erläuterten Analysemethoden werden in den Abschnitten 4.3 und 4.5 bis 4.7 verwendet und die damit gewonnenen Ergebnisse anschließend im Detail diskutiert.

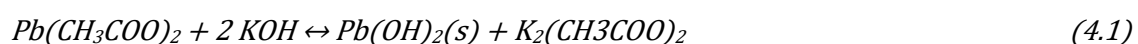
4 Entwicklung der Herstellungstechnologie von neuen HC-Solarzellen

In Kapitel 4 wird die Entwicklung von Herstellungstechnologien der neu zu entwerfenden lichtempfindlichen Heterostrukturen diskutiert. Die Analyse der Eigenschaften von Dünnschichten der Verbindungshalbleiter und ihren Kombinationen hatte zum Ziel, das Arbeitskonzept der originellen HC-Solarzelle experimentell zu prüfen und ihr Entwicklungspotenzial abzuschätzen. Untersuchungen der Absorberschichten und des vorderen energiewirksamen Heteroübergangs leiten die Erläuterungen ein. Diesen Abschnitten folgt die ausführliche Diskussion über die Entwicklung vom hinteren energiewirksamen Heteroübergang. Weiterhin werden die ersten Versuche diskutiert und die Analyse der ersten Doppelheterostruktur wird präsentiert. Darüber hinaus wird die Untersuchung des zweiten Prototyps auf Basis der verbesserten Doppelheterostruktur vorgestellt und abschließend die Entwicklung der neuen Heißladungsträgersolarzelle als aktueller Meilenstein aufgezeigt.

4.1 Chemische Badabscheidung von Bleiselenid auf Glas- und Saphirsubstraten

Die chemische Badabscheidung von Bleiselenid (PbSe) auf die transparenten Glas- und Saphirsubstrate wurde für eine separate Analyse der optischen Eigenschaften der einzelnen PbSe-Dünnschichten angewandt. Die Analyse der optoelektrischen Eigenschaften der PbSe/ZnO-Einzelheterostrukturen wurde auf den mit CBD hergestellten PbSe/Glas-Proben realisiert. Dabei ist darauf zu achten, dass für die unterschiedlichen Prozesse wie ED und CBD spezifische Substrate zu verwenden sind. Des Weiteren wurde angenommen, dass die Eigenschaften von PbSe-Schichten auf Glas-, Saphir- und InP-Substraten ähnlich sind. Daher wurde versucht, die Eigenschaften der nasschemisch abgeschiedenen auf die elektrochemisch erzeugten Bleiselenidschichten zu extrapolieren. Die alternativen Herstellungsmethoden wie das Aufdampfen oder Abscheiden aus der Gasphase (CVD – Chemical Vapor Deposition, Closed Space Sublimation bzw. Sputtern) zur Erzeugung möglichst monokristalliner PbSe-Dünnschichten auf den transparenten Substraten wurden aufgrund der eingesetzten toxischen Stoffe abgelehnt, weil diese bei den oben genannten Prozessen in pulverigem Zustand auftreten und sich in der Umgebung ausbreiten können.

Die chemische Abscheidung von Bleichalkogeniden auf Basis von stark basischen wässrigen Lösungen wurde bereits in den 1940er-Jahren in Deutschland entwickelt und seitdem weltweit verbreitet [100, 101]. Blei ist ein amphoter Stoff, der in stark alkalischen Lösungen ($\text{pH} > 9$) die Alkalisalze einer nicht frei existierenden Bleisäure mit dem Namen Plumbiten bzw. Plumbaten(II) bildet. Für die Bildung von Plumbit können mehrere wasserlösliche Bleisalze (Nitrate, Nitrite, Acetate, Formiate, (Perchlorate u. a.) und Basen (Lithium-, Kali-, Natronlauge u. a.) benutzt werden. Beispielsweise löst sich im Überschuss einer Kalilauge der zunächst aus dem Bleiacetat gebildete Bleihydroxidniederschlag (4.1) zu einem Plumbitkomplex auf (4.2):





Die Plumbite können mit oder ohne weiteren Komplexbildner für einen Bleikationtransport innerhalb des chemischen Bads benutzt werden. Die Kristallgröße in den PbSe-Schichten hängt von vielen CBD-Prozessparametern wie Lösungstemperatur, Komplexbilderkonzentration und anderen ab. Die Entstehung von Bleihydroxidkeimen an der Substratoberfläche beeinflusst die Bleiselenidkristallbildung in der Schicht am meisten. Das Keimbildungsproblem tritt auch bei der elektrochemischen Abscheidung auf (vgl. Abschnitte 4.4.1, 4.4.2 und 4.7.2), wird aber auf andere Weise als bei CBD-Prozessen gelöst. Eine hohe Konzentration des Komplexbildners unterdrückt die $Pb(OH)_2$ -Keimbildung, führt zu einem anderen Kristallwachstumsmechanismus (Ion/Ion) und verursacht daher ein Wachstum der größeren Kristalle in der PbSe-Schicht [102]. Die $(OH)^-$ -Ionen können auch für einen kontrollierten Zerfall von selenhaltigen Derivaten an der Substratoberfläche genutzt werden. Die meisten dieser Stoffe wie Selenoharnstoff, Dimethylselenoharnstoff und Selenosemicarbazid sind überaus instabil und in der Anwendung sehr unsicher [103]. Laut Literaturangaben sind Selenosulfatlösungen über Wochen nach der Herstellung chemisch stabil und verwendbar [104]. Somit ist dieser Selenpräkursor besser als die andere Alternative für eine kontrollierbare Zufuhr des Selen bei der PbSe-Bildung geeignet [103, 104]. Obwohl die Selenosulfathydrolyse oft in einer verkürzten Form beschrieben wird (Gleichung 4.3), ist die tatsächliche Reaktion mit dem Endprodukt SO_4^{2-} komplexer und mehrstufiger [104].



Außerdem fällt mit der Zeit die Aktivität des Selenosulfats in der Lösung ab. Dies wurde bei der Abscheidung von PbSe-Schichten in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt. Weitere Details zu den RedOx-Reaktionen bei der PbSe-Abscheidung und beim PbSe-Ätzen werden im Abschnitt 4.1.3 diskutiert. Die Prozessentwicklung chemisch abgeschiedener PbSe-Schichten gehört jedoch nicht zu den Hauptzielen der vorliegenden Arbeit, daher wurden nur die optimalen Methoden für eine CBD-Abscheidung und für das nasschemische Ätzen der PbSe-Dünnschichten auf den Glas- und Saphirsubstraten auf Basis der Literaturrecherche gefunden, getestet und angewandt. Der hier beschriebene CBD-Prozess basiert auf den Arbeiten anderer Forschungsgruppen:

1. Synthese von Natriumselenosulfat (Na_2SeSO_3) [102, 103],
2. CBD von Bleiselenid (PbSe) [104, 105] und
3. Selektives bzw. anisotropes Bleiselenidätzen [106].

Die gleichen Methoden der Gruppen Gorer et al. und Sarkar et al. [102–104] boten die Möglichkeit zur relativ einfachen und leicht skalierbaren Synthese des selenhaltigen Derivats, welches über mehrere Tage stabil war. Die Veröffentlichungen von Sarkar et al. und Templeman et al. [104, 105] beinhalteten die Methoden der CBD-Abscheidung und der Nachbehandlung der mikro- bzw. nanokristallinen PbSe-Schichten auf den Glassubstraten. Das Prinzip zur Kontrolle der Ätzrate von Robozarov

et al. [107] wurde genauso übernommen, weil es einfach nachzuvollziehen und für eine mögliche Strukturierung der Absorberschichten in der Zukunft anwendbar ist.

4.1.1 Lösungen für chemische Abscheidung und Nassätzen von Bleiselenid

Laut der Methode von Sarkar et al. muss die CBD-Lösung 0,2 M Natriumselenosulfat Na_2SeSO_3 (mit Überschuss von Natriumsulfit Na_2SO_3), 6 mM Bleiacetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und 2,4 M Kaliumhydroxid KOH beinhalten. Natriumselenosulfat war weder als trockenes Pulver noch als Lösung mit passender Konzentration bei den Chemikalienanbietern lieferbar, daher wurde es vor jedem CBD-Versuch als eine frische Lösung benötigter Konzentration synthetisiert:

1. 10 Mol wasserfreies Natriumsulfit (Alfa Aesar; 98 %; CAS 7757-83-7) wurden in 50 ml deionisiertem Wasser ($\sigma < 0,01\mu\text{S}/\text{cm}$) aufgelöst.
2. 4 Mol Selenggranulat (Strem Chemicals; 99,99 %; CAS 7782-49-2) wurden mit dem Glasstab in einem Glas zu feinem Pulver zermahlen und mit der Hälfte der Lösung 1 vermischt. Dieses Gemisch wurde mit Stickstoff entlüftet, unter N_2 -Atmosphäre für ca. 3 Stunden bei 90°C gerührt und dann bis zur Raumtemperatur (28°C) abgekühlt. Zum Ende hat fast die ganze Selenmenge mit Natriumsulfit reagiert, sodass die Lösung farblos transparent war und nur einige dünne einzelne Se-Teilchen im Aufbewahrungsbehälter sichtbar waren.
3. 0,12 Mol Kaliumhydroxid (Carl Roth; > 85 %; CAS 1310-58-3) wurden in 25 ml DI-Wasser aufgelöst.
4. Die abgekühlte Lösung 2 wurde durch Filterpapier zur Lösung 3 zugegeben, anschließend wurden 50 ml der Ziellösung mit 200 mM Na_2SeSO_3 (mit Überschuss von Na_2SO_3) erzeugt. Da die Ziellösung stark basisch war, wurde ihr pH-Wert von 14,38 aus der Dissoziationsgleichung für 2,4 M KOH abgeschätzt.

Außerdem wurde nach der Methode von Robozarov et al. die Ätzlösung mit 0,7 M Kaliumhexacyanidoferrat(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Strem Chemicals; 99 %; CAS 13746-66-2) in 20 ml 2,0-M-KOH-Lauge einmal hergestellt und für alle drei CBD-Versuche als PbSe-Ätzmittel verwendet.

4.1.2 Substrate für die chemische Abscheidung von Bleiselenid

Während der CBD-Abscheidung läuft trotz einer Reaktorglasabdeckung (vgl. Abbildung 3.3 und Abbildung 4.1) auf der CBD-Lösungsoberfläche eine seitliche PbSe-Keimbildung ab. Zum Schutz gegen die stochastisch von oben herabfallenden Störkristalle müssen die Substrate entweder senkrecht oder besser mit ihren Arbeitsflächen nach unten gekippt gehalten werden (vgl. Abbildung 3.3 und Abbildung 4.1). Als Glassubstrate wurden Streifen aus Standardobjektträgern (Natronkalkglas, Carl Roth, gemäß ISO 8037/1) geschnitten. Zunächst wurde versucht, den langen Substratrand mit 6 mm Kapton-Klebeband vorübergehend zu verkleben und das überschüssige Kapton-Band für die Substrathalterung zu verwenden. Die Realisierung dieser Idee war allerdings in der stark laugehaltigen Badlösung fehlgeschlagen, da das Klebeband in wenigen Minuten vom Glas abgegangen war. Die nächsten zwei ca. (50 x

26 x 1) mm³ großen Glassubstrate passten schräg in ein ausgesuchtes Becherglas der Firma Schott mit niedriger Form und einem Ausguss von 100 ml. Dabei wurde eine ihrer Zielflächen nach unten gekippt befestigt. Nach der CBD wurde die obere fehlbeschichtete Substratfläche mittels Bleiselenid freigeätzt. Die optischen Halbzoll-Saphirfenster (Thorlabs, WG30530, ohne AR-Beschichtung) waren zu klein für die oben beschriebene Halterung und wurden alternativ behandelt. In einem Polyethylen-Probenröhrchen der Firma Carl Roth (5863.1) mit einer Länge von 25 mm, einem Durchmesser von 12 mm und einem Fassungsvermögen von 2,5 ml wurden der Deckel und der Boden abgeschnitten und an einem Ende dieses Röhrchens wurde eine Schnur aus durchgeführt, um es an der Becherglaswand zu verankern. Das Halbzoll-Saphirfenster wurde wie geliefert im Röhrchen eingequetscht, sodass ein wasserdichter Saphirboden in einem Polyethylen-Hohlzylinder entstand, der während der gesamten Abscheidungszeit im CBD-Bad etwa in der Mitte des Bades frei schwimmen konnte (Abbildung 4.2).

4.1.3 Chemische Badabscheidung und selektives Ätzen der PbSe-Schichten

Die chemischen Abscheidungen von Bleiselenid auf den Glas- und Saphirsubstraten wurden in drei Phasen durchgeführt. Zuerst wurde die Machbarkeitsprüfung der ausgewählten CBD- und Ätzmethoden mit den Glassubstraten durchgeführt. Weiter erfolgte die PbSe-Abscheidung auf den Glas- und Saphirsubstraten, die für die Analyse der Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften der einzelnen PbSe-Schichten bzw. für eine Technologieverbesserung untersucht wurden. Zum Schluss wurde die PbSe-Abscheidung auf den Glas- und Saphirsubstraten für die Strukturanalyse mittels EBSD und die Herstellung der PbSe/ZnO-Heterostrukturen für die optoelektrischen Untersuchungen vollzogen.

In der ersten Phase wurden die Methoden aus der Literatur (vgl. Abschnitt 4.1) an den Glassubstraten angewandt. Abbildung 4.1 zeigt den Ablauf der Abscheidung: zwei schräg im Bad fixiert Glassubstrate (Abbildung 4.1 a), das Bad nach sechs Minuten (Abbildung 4.1 b) und nach zwei Stunden (Abbildung 4.1 c), die matt beschichtete Oberseite (Abbildung 4.1 d) und dieselbe Seite nach dem PbSe-Ätzen (Abbildung 4.1 e). Nach dem erfolgreichen Abscheiden und Ätzen wurde entschieden, keine signifikanten Änderungen in die CBD-Methode für die zweite und dritte Phase vorzunehmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die CBD-Technologie nicht weiterentwickelt und aus dem Herstellungsprozess der Doppelheterostrukturen ausgeschlossen. Aus diesem Grund verfügte die CBD-Lösung in der zweiten und dritten Phase über den gleichen pH-Wert und die entsprechende Konzentration der PbSe-Edukte wie im ersten Versuch. Jedoch wurde versucht, eine möglichst dünne, aber geschlossene PbSe-Schicht zu erzeugen. Daher wurde die Abscheidungszeit in der ersten und der zweiten Phase variiert. Außerdem wurden die Reinigungsprozeduren mit jeder nächsten CBD-Abscheidung verbessert.

Vor jedem CBD-Versuch wurde eine Hälfte der Na₂SeSO₃-Vorratslösung (vgl. Abschnitt 4.1.1, Punkt 1) in einem separaten Becherglas mit Stickstoff entlüftet und für die Substratoberflächenvorbehandlung verwendet. In der Zwischenzeit wurden 2,4 Mol Blei(II)-Acetat-Trihydrat (Carl Roth; > 99,5 %;

CAS 6080-56-4) zu der zweiten Hälfte der entlüfteten Na_2SeSO_3 -Vorratslösung gegeben und das Gemisch unter Stickstoffatmosphäre wurde gerührt. Nach etwa zehn Minuten war die Bleikomplexbildung beendet. Die weiß-trübe Suspension wandelte sich dabei in eine transparente farblose Lösung.

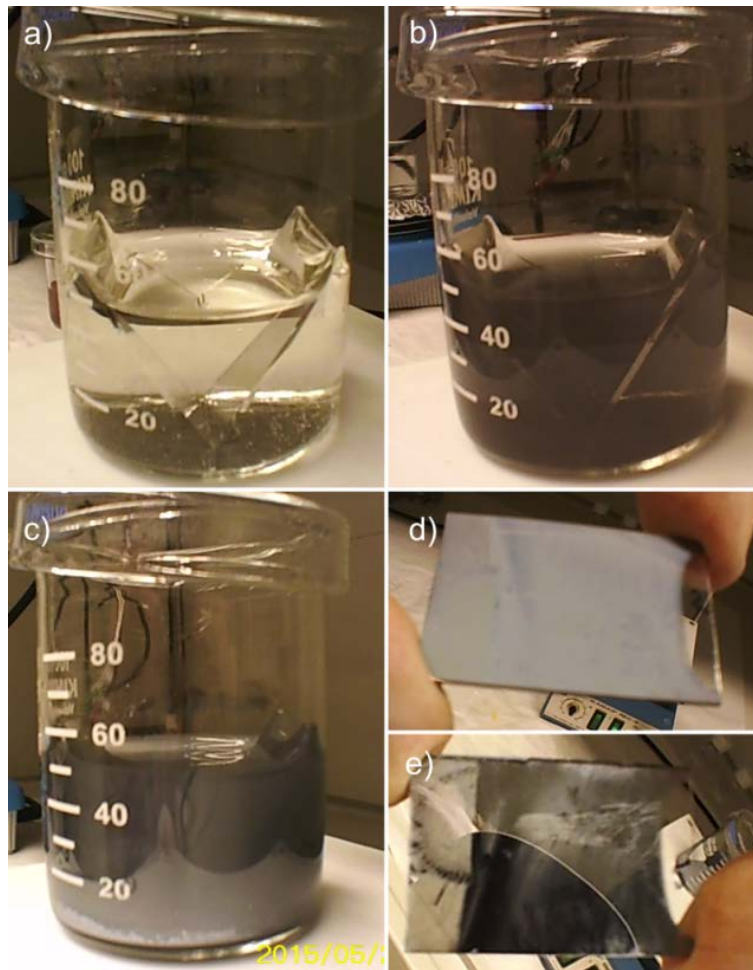


Abbildung 4.1 Hauptschritte der CBD-Abscheidung des Bleiselenids auf Glas: a) zwei Glassubstrate im chemischen Bad gleich nach dem Eintauchen; b) das Bad nach 6 Minuten und c) nach 1,5 Stunden; d) die mit PbSe beschichtete Seite eines Glassubstrats; e) dieselbe Seite nach dem selektiven PbSe-Ätzen

Dann wurde das Rühren bzw. N_2 -Einblasen ausgeschaltet und die beiden Substrate wurden direkt aus dem Vorbehandlungsbad ohne Reinigung in die CBD-Lösung transportiert (Abbildung 4.1 a), um die Abscheidung zu starten. Die chemische Badabscheidung fand in der stillen Badlösung bei einer Raumtemperatur von 301 K und in der N_2 -Schutzatmosphäre unter Normaldruck statt. Dabei wurde das Becherglas mit einer Petrischale abgedeckt. Die farblose und transparente Lösung änderte ihre Farbe in wenigen Sekunden über hellbraun bis dunkelbraun. Nach sechs Minuten bekam das Bad eine deutlich schwarze, schwach durchsichtige Verfärbung (Abbildung 4.1 b). Nach 1,5 Stunden waren alle Oberflächen im Bad mit einer matt-glänzenden PbSe-Schicht vollständig bedeckt (Abbildung 4.1 c). Die Badlösung bekam wieder eine klare Transparenz, obwohl sich am Boden des Becherglases ein schwarzer dünner PbSe-Niederschlag gesammelt hatte, denn ein Teil des Bleiselenids hatte sich in Form von Volumenclustern niedergeschlagen. Im ersten CBD-Versuch wurden die beiden Substrate sofort nach der

Entnahme mit einem DI-Wasserstrahl abgespült und in zwei frischen DI-Wasserbädern jeweils für fünf Minuten unter 80-W-Ultraschallleistung bei Raumtemperatur gereinigt. Anschließend wurden sie nochmals mit dem DI-Wasserstrahl gespült und unter einem N₂-Strahl getrocknet. Die PbSe-Schichten auf beiden Glasflächen waren optisch vollständig geschlossen, meistens uniform und gut haftend. Dabei bestätigte sich die richtige Wahl der Ausrichtung der Substrate im Bad während der CBD-Sequenz.

Wie bereits erwähnt wurde, verläuft die PbSe-Keimbildung an allen Oberflächen in der CBD-Lösung entweder mittels eines Clusterbildungs- oder eines Ion-Ion-Mechanismus [104, 105, 107]. Die Sarkar-Arbeitsgruppe führte an, dass das PbSe-Kristallwachstum bei hohen pH-Werten durch eine Ostwald-Reifung mit Auflösung und Wiederabscheidung von PbSe stattfindet [104]. Aber bisher gibt es aufgrund des Mangels an verlässlichen experimentellen Daten keine Einigkeit über die tatsächlichen Oberflächenreaktionen. Mehrere Autoren [104, 105, 107] vermuten eine Ion-Ion-Keimbildung, obwohl nach jeder CBD im Bad ein Teil des Bleiselenids in der kolloidalen Form gefunden wurde, der höchstwahrscheinlich durch anisotropes Verdunsten der Badlösung unter der Petrischale hervorgerufen wurde. Für eine wirksamere Unterdrückung dieser schädlichen Keimbildung kann in Zukunft eine bessere Dampfsperre im CBD-Bad verwendet werden. Hierfür kommen einige organische Flüssigkeiten wie n-Hexan (C₆H₁₄), Dichlormethan (CH₂Cl₂) oder 1,1-Dichlorethan (C₂H₄Cl₂) infrage, die leichter als Wasser und nahezu unlöslich in der Badlösung sind und von beschichteten Probenoberflächen verdunsten, ohne Rückstände zu hinterlassen. Das chemische Reaktionsvermögen bzw. ihr Einfluss auf die RedOx-Reaktionen im CBD-Bad müssen noch geprüft werden. Solche Dampfsperrschichten können nach der Platzierung des Substrats über die CBD-Lösung gegossen werden, um auf diese Weise die obere Lösungsoberfläche von der Umgebung abzudichten. Die Probe wird nach der Abscheidung durch diese Schicht herausgenommen und nach dem Abtrocknen weiterbearbeitet.

Die chemischen Reaktionen in der CBD-Lösung sind längst bekannt [108, 109] und es wurde theoretisch sowie praktisch bereits belegt, dass in einer solchen Badlösungen ein Transport des Bleiedukts mittels OH-Komplexen verläuft. In wässrigen Lösungen existieren sechs Pb-Hydroxylkomplexe: PbOH⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)₃⁻, Pb₂(OH)₄⁴⁺, Pb₆(OH)₈⁴⁺. Die volle Konzentration der Bleiionen in der Lösung wird über alle sechs Konzentrationen berechnet. Die Form der Komplexe ist stark vom pH-Wert abhängig. Laut Gleichung 4.1 kommt es im Gleichgewicht zur Ausbildung von kolloidalem Bleihydroxid Pb(OH)₂(s). Beim Überschuss von OH⁻-Gruppen wird sich das feste Pb(OH)₂(s) laut Gleichung 4.2 zunehmend auflösen und in die löslichen Hydroxylkomplexe aufgenommen. Y. Wang zeigte, dass bei pH-Werten größer 14 nur der Pb(OH)₃⁻-Komplex in der wässrigen Lösung existieren kann [109]:



Die Konzentration von freien Bleikationen fällt bei $9 \leq \text{pH} \leq 14$ mit sinkender Aktivität der Wasserstoffkationen [108] ab. In den hier beschriebenen Experimenten änderte sich der pH-Wert der Badlösung sehr gering. Die Konzentration von komplexgebundenem Blei im Badvolumen sank nur auf

Grund der PbSe-Synthese mit der Zeit und verschob das Gleichgewicht in Gleichung 4.4 nach links. Als Folge blieb die Bedingung für den Bleikomplexzerfall an den inneren Flächen der Badlösung während der gesamten Abscheidungszeit unverändert (das sog. Prinzip vom kleinsten Zwang):



Eine solche hohe Konzentration von Hydroxylionen OH^- in der Badlösung stimulierte gleichzeitig auch die Na_2SeSO_3 -Zersetzung. Diese Dissoziation stellte die Se^{2-} -Ionen für die PbSe-Bildung [106] an den inneren Badoberflächen bereit:



Daher wird vermutet, dass die PbSe-Synthese an den Substratflächen nach der Keimbildung tatsächlich mittels Ion-Ion-Reaktion verlief:



Die größeren Kristalle in einer gesättigten Lösung wiesen eine geringere Löslichkeit als die Kleinkristalle auf und hemmten dadurch deren Wachstum. Aufgrund eines minoritären, aber ständigen Auflörens von Bleiselenid in der CBD-Lösung kommt es bei dem abgeschiedenen PbSe-Kristallinat am Ende zu einem Ausgleich der Kristallgrößen. Dies Phänomen ist auch als Ostwald-Reifung bekannt [105].

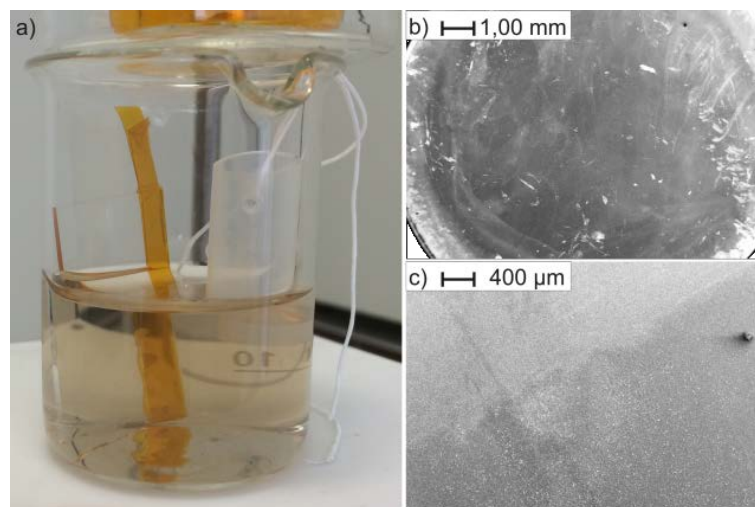
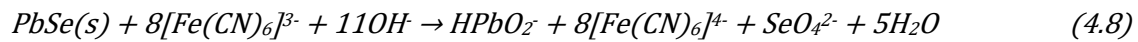


Abbildung 4.2 CBD-Abscheidung des Bleiselenids auf Saphirsubstrate: a) Glas- und Saphirsubstrate im chemischen Bad nach dem Eintauchen; b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme von abgeschiedenen PbSe-Schichten auf dem Saphir und c) auf dem Glas-Substrat

Außer der guten Haftung und der relativ guten Abdeckung zeigten die ersten PbSe-Schichten auf den Glassubstraten eine ausgeprägte polykristalline Struktur mit einer nahezu durchschnittlichen Größe von allen einzelnen PbSe-Kristallen in der Schicht (Abbildung 4.4 im Abschnitt 4.1.4). Aus diesem Grund brauchten die PbSe-Kristalle kein Ausreifen nach der CBD [105]. Gleichzeitig mit der Beschichtung fand auch eine Kontamination der Schichtoberfläche mit einzelnen Flocken von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ statt, die

im Abschnitt 4.1.4 detailliert diskutiert wird. Um dieses Phänomen zu verhindern, wurde in späteren CBD-Prozessen nach der Abscheidung eine Probenreinigung in frischer 0,5-M-KOH-Lösung eingeführt. Die weitere Analyse der PbSe-Schichten benötigte nur die einseitig beschichteten Proben, daher wurde die störende PbSe-Schicht direkt nach der Substratreinigung selektiv chemisch-mechanisch entfernt (Abbildungen 4.1 d und e). Die Ätzlösung beinhaltete 2,0 M KOH und 0,7 M $K_3[Fe(CN)_6]$. Die Rückseiten der Glassubstrate wurden mittels mit Ätzlösung befeuchteten Wattestäbchen gleichmäßig sequenziell abgerieben. Das Kaliumhexacyanidoferrat(III) ist ein gut bekannter Sauerstoffträger [106]:



Das Selen in der PbSe-Schicht oxidierte bis zum löslichen Selenatanion. Die starke Lauge (pH = 14,3) bildete dabei mit dem Bleiion ein lösliches Hypoplumbitanion. Das leichte Reiben unterstützte sowohl die Benetzung mit frischer Ätzlösung als auch den Abtransport der Ätzprodukte. Diese Behandlung befreite die Substratrückseite sehr schnell und restlos vom Bleiselenid. Nach dem Ätzen wurden die Glassubstrate nochmals im frischen DI-Wasser gereinigt und unter dem Stickstoffstrahl getrocknet. Die beiden fertigen einseitig beschichteten Glasproben wurden unter dem REM untersucht (Abbildung 4.4 im Abschnitt 4.1.4). Die Schichten hatten eine mittlere Dicke von 750 nm, bedeckten aber die Glasoberfläche nicht regelmäßig und nur unvollständig. Ein solches Wachstum der PbSe-Dünnschichten auf den amorphen Substraten war auch erwartet. Im Gegensatz zu den Glassubstraten wurde auf den kristallinen Saphirsubstraten eine bessere Schichtqualität vermutet. Außerdem eignete sich die kristalline Al_2O_3 -Schichtunterlage besser für die optische Analyse im IR-Bereich. Allerdings ist Bleiselenid dem Saphir genau so fremd wie dem Natronkalkglas, da sich ihre Kristallgitterkonstanten prinzipiell unterscheiden. Saphir besitzt ein hexagonales Kristallgitter (Rhomboeder, Raumgruppe $R\bar{3}c$) mit Gitterkonstanten $a = 4,75 \text{ \AA}$ und $c = 12,98 \text{ \AA}$ [111], Bleiselenid weist dagegen ein kubisches Kristallgitter ($Fm\bar{3}m$) mit der Gitterkonstante $a = 6,1213 \text{ \AA}$ auf [112, 82]. Die Glassubstrate hatten eine größere Fläche und konnten nach der PbSe-Abscheidung wesentlich leichter als die Saphirscheiben für die unterschiedlichen und/oder parallelen Untersuchungen segmentiert werden. Aus diesem Grund wurde auch in der zweiten Phase der CBD-Abscheidung zusammen mit einem Saphirfokussubstrat immer ein zusätzliches Glassubstrat beschichtet. Das Saphirsubstrat schwebte dabei im stillen CBD-Bad als eine Art vom Schiffchen mit dem Al_2O_3 -Boden, welcher ca. 1 cm unter die Lösungsoberfläche tauchte. Durch die Konstruktion blieb die Saphirrückseite innerhalb des PE-Röhrchens von der Badlösung isoliert und trocken. Abbildung 4.2 präsentiert einen Ablauf der CBD-Abscheidung in der zweiten Phase. Abbildung 4.2 a zeigt die Glas- und Saphirsubstrate einige Minuten nach dem Abscheidungsbeginn. Die PbSe-Edukte reagieren im Bad und verfärben die vorher transparente farblose Lösung (Abbildung 4.2 a). Die auf dem Saphir (Abbildung 4.2 b) und dem Glas (Abbildung 4.2 c) erzeugten PbSe-Schichten wurden nach der CBD-Abscheidung mittels Rasterelektronenmikroskop analysiert. Der

Hauptfokus der CBD-Abscheidung, die 40 Minuten dauerte, lag auf einer vollständigen, aber immer noch dünnen PbSe-Schicht auf den Saphirsubstraten. Auch am Ende der CBD wurde im Bad eine PbSe-Trübung registriert. Das Phänomen wurde bereits diskutiert. Die beschichteten Substrate in der zweiten CBD-Phase wurden nach der Entnahme zunächst im KOH-Bad mit der gleichen Konzentration wie in der CBD-Lösung vom $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Kontaminat und dann im DI-Wasser mit Ultraschall gereinigt. Die Saphirsubstrate blieben während der Reinigung in den PE-Röhrchen. Die Glassubstratproben wurden nach dem Ultraschallbad auf einer Seite vom PbSe befreit, nochmals im DI-Wasser gereinigt und mit dem Stickstoffstrahl getrocknet. Das Rückseitenätzen war beim Saphirsubstrat nicht nötig, daher wurden sie nur einmal gereinigt und mit dem Stickstoffstrahl getrocknet. Die PbSe-Schichten zeichneten sich sowohl auf dem Glas als auch auf dem Saphir gleichmäßig, haftend und matt-glänzend ab (Abbildung 4.2 b).

4.1.4 Eigenschaften von CBD-PbSe-Schichten

Für eine sichere Aufnahme aller abgeschiedenen PbSe-Schichten wurden diese vor der Einführung in das REM am Rand mit Leitsilber zur elektrischen Masse kontaktiert (Abbildung 4.5 a). Sowohl die Topografie- als auch die EDX-Analyse wurden in den ersten zwei Phasen ohne zusätzliche Substratverkipfung ausgeführt. In der dritten CBD-Phase wurden sowohl die Natronglas- als auch die Saphirproben an einem speziellen 70°-Probenadapter fixiert (Abbildung 4.5 a). Die Analyse der beschichteten Saphirsubstrate bestätigte in der zweiten CBD-Phase trotz der verkürzten Abscheidezeit die Uniformität und Vollgeschlossenheit der polykristallinen PbSe-Schichten. Die auf den Glassubstraten abgeschiedenen PbSe-Schichten waren dagegen nicht vollständig geschlossen.

Die PbSe-Schichtoberfläche zeigte aufgrund der verbesserten Reinigungsbehandlung ab der zweiten Phase allgemein keine Kontamination mit Bleihydroxid, was mittels EDX-Analyse nachgewiesen wurde. Die seltenen hervorstehenden PbSe-Kristalle bzw. die Kristallgruppen waren optisch als helle Flecke auf dem relativ dunkelgrauen PbSe-Schichthintergrund sichtbar (Abbildungen 4.3 a, c und 4.4 a, c). Dazu kam es, weil die Primärelektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV die Schichtoberfläche laden. Dabei wurden die losen bzw. schlecht kontaktierten PbSe-Teilchen mehr als der besser kontaktierte Hintergrund aufgeladen. Einerseits zeigte die EDX-Analyse (Abbildungen 4.3 b, d und 4.4, b, d) einen leichten Bleiüberschuss (+ 13,5 % bis + 14,5 %) in den beiden Proben. Andererseits deuteten die ungestörten kubischen Gestalten der PbSe-Kristalle (Abbildungen 4.3 a und 4.4 a, e) in den Schichten auf eine andere Ursache des Ergebnisses hin. Diese Annahme bestätigte die verschwindend geringe Sauerstoffpräsenz in den voll geschlossenen PbSe-Schichten auf den Saphirsubstraten (Abbildungen 4.3 b, d und f). Die Quellen für eine erschwerte Erkennung der tatsächlichen Zusammensetzung wurden bereits im Abschnitt 3.3.2 diskutiert.

Das EDX-System berücksichtigt die Grenze zwischen Substrat- und Schichtwerkstoffen nicht. Dagegen werden alle Elemente, d. h. sowohl die PbSe-Schicht als auch das Substratmaterial, in den

4 Entwicklung der Herstellungstechnologie von HC-Solarzellen

beschichteten Substraten integriert analysiert. Dies führt zur Ignoranz der inhomogenen Absorption der Primärelektronen in Querschnittsrichtung und der röntgenstrahlbedingten (Minorität-) Fluoreszenz. Laut NIST-Datenbank der Röntgenmassenschwächungskoeffizienten absorbiert Selen die Röntgenenergie $E(\text{Se}_K) = 12,6578 \text{ keV}$ fast genau dort, wo Blei $E(\text{Pb}_{L\beta 1}) = 12,601 \text{ keV}$ diese Photonen emittiert [112]. Jedoch verfügt das Blei in diesem Energiebereich über ein höheres Absorptionsvermögen.

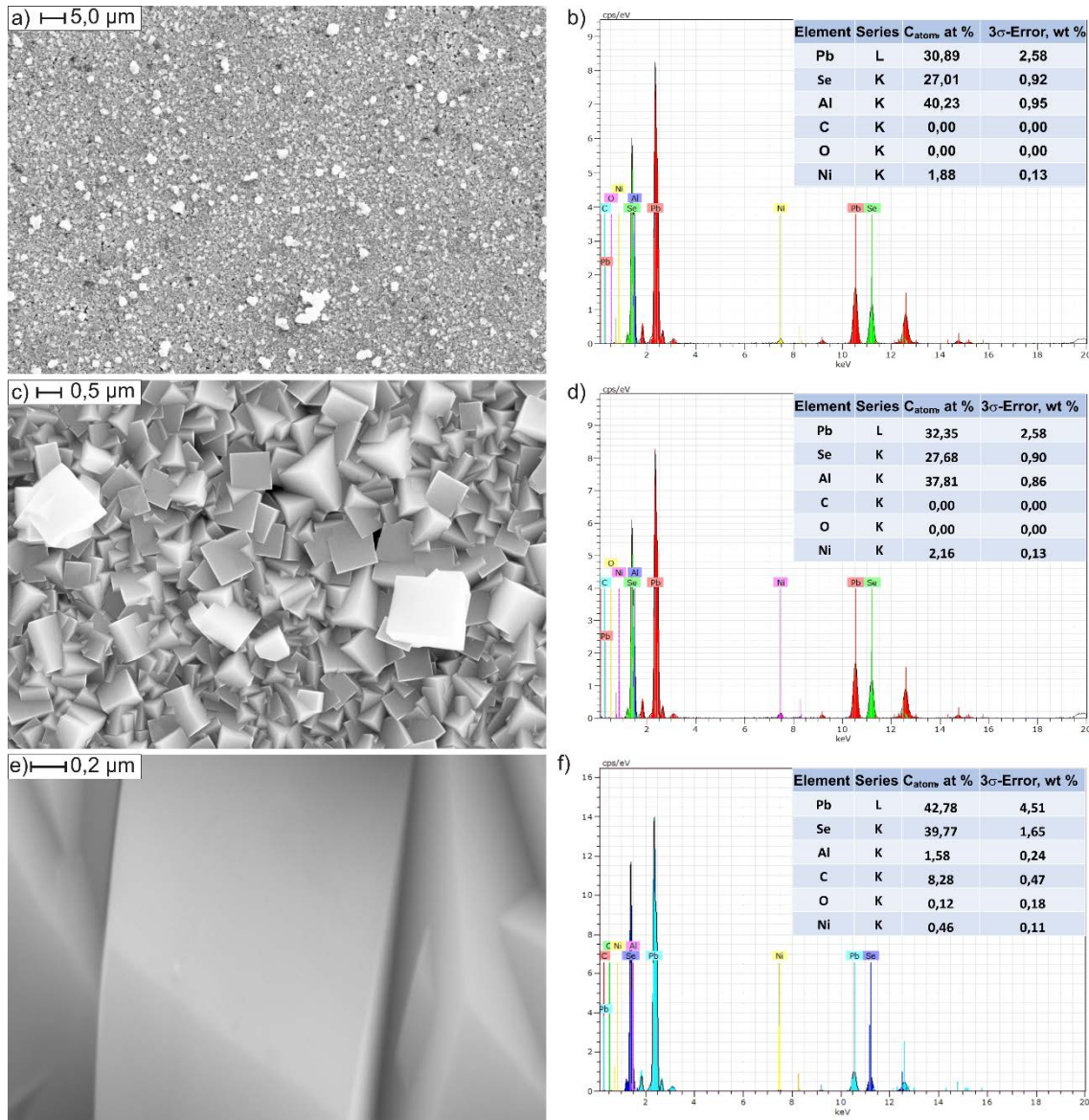


Abbildung 4.3 Repräsentative REM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Spektren einer PbSe-Schicht am Saphirsubstrat in der geometrischen Mitte der Schichtfläche: a) & b) $\times 1k$ -Vergrößerung; c) & d) $\times 10k$ -Vergrößerung; e) & f) $\times 30k$ -Vergrößerung

Außerdem wurden die beiden Elemente innerhalb einer Verbindung (PbSe) analysiert, wobei die Absorption und die Röntgenfluoreszenz mittels Z-Korrektur noch präzisiert werden müssen.

Im Falle des chemisch abgeschiedenen Bleiselenids (Abbildungen 4.3 und 4.4) wurden relativ dicke Schichten analysiert. Dabei war es möglich, die Werkstofferkennung in den Schichtproben mit

der EDX-Analyse von gerade gespalteten PbSe-Referenzkristallen unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Bei der Referenzmessung wurde auf die gleichen Einstellungen des EDX-Systems geachtet. Die Werte wurden wie folgt eingestellt: Beschleunigungsspannung $E_{PE} = 30 \text{ keV}$, Blende $60 \mu\text{m}$, Hochstrommodus, Detektor XFlash 5030, Probenoberflächenneigung von 0° , Detektorabnahmewinkel 35° .

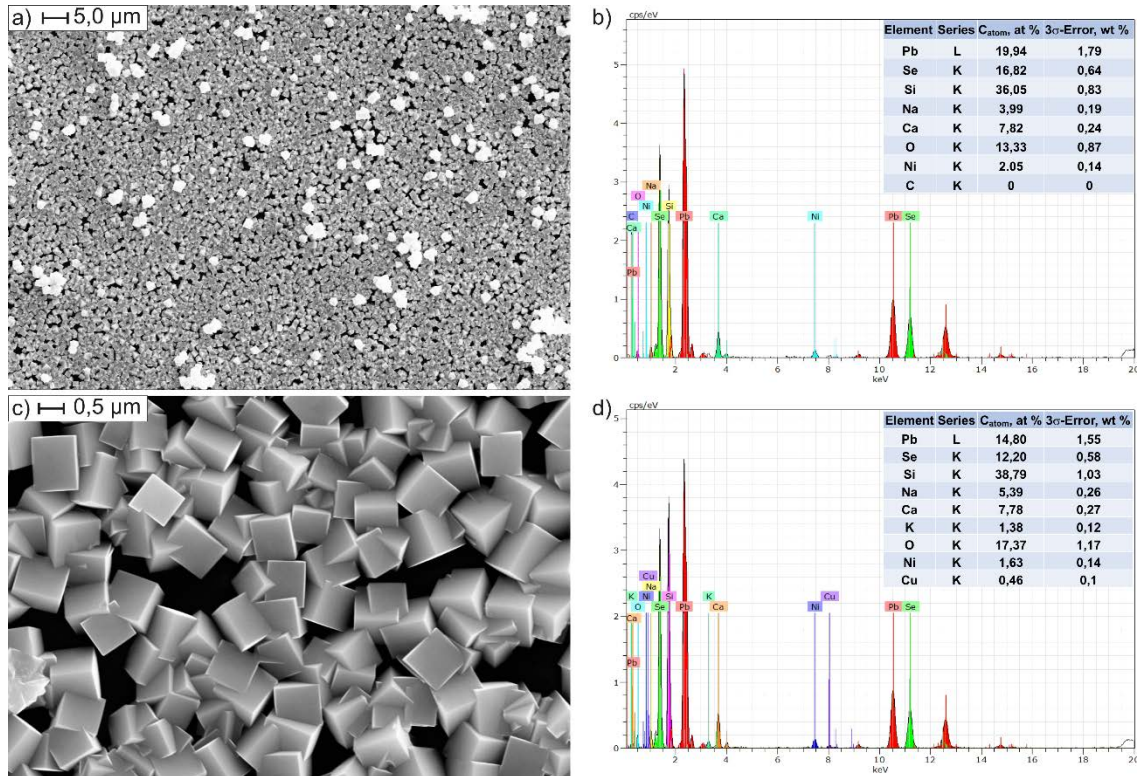


Abbildung 4.4 Repräsentative REM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Spektren einer PbSe-Schicht am Glassubstrat in der geometrischen Mitte der Schichtfläche: a) & b) $\times 1k$ -Vergrößerung; c) & d) $\times 10k$ -Vergrößerung

Die Referenzmessung zeigte auch eine 13 % höhere Pulsfrequenzrate (CPS) der Pb_L- als der Se_K-Linien. Eine „Punkt“-Analyse von einzelnen Kristallen bzw. der kleinen Kristallgruppen innerhalb der PbSe-Schichten auf Saphirsubstraten unter einer starken Vergrößerung (Abbildung 4.3 e und f) bestätigte die Annahme von programmbezogenen Schwierigkeiten bei der ZAF-Werkstofferkennung. Bei der EDX-Analyse „im Punkt“ war der gemessene Pb-Überschuss um das 2-Fache geringer als bei der Flächenanalyse und lag deutlich unter 10 %.

In der dritten Phase wurde zusammen mit den Mikroaufnahmen und der EDX auch die Analyse der Phasenstruktur der PbSe-Schichten an kristallinen Al₂O₃-Substraten ausgeführt. Die EDX-Analyse der PbSe-Schicht zeigte zwar erneut einen Bleiüberschuss von ca. 7 % in der PbSe-Verbindung (Abbildung 4.5 b), aber bei den Messungen betrug die Probenoberflächenneigung 70° anstatt 0° wie bei den früheren Untersuchungen. Die anderen Einstellungen des EDX-Messsystems blieben gegenüber denjenigen ersten zwei Phasen der Untersuchung gleich. Da die PbSe-Schicht unter dem REM weder auf der Oberfläche noch in der Schicht Fremdphasen aufwies, erscheint diese Abweichung offenbar nur aufgrund der Genauigkeitsgrenzen des EDX-Messsystems. Da eine gleichzeitige EDX- und EBSD-Analyse

beim Analyseprogramm (Quantax Esprit 1.9 von Bruker GmbH) vorgesehen war, konnte der verwendete ZAF-Korrekturalgorithmus manuell angepasst werden. Daher wurden die Ergebnisse mit einer Genauigkeit von unter $\pm 10\%$ bei der „standardlosen“ EDX-Analyse mit großer Vorsicht betrachtet (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Die CBD-Beschichtung in der dritten Phase der Studie dauerte 2 Stunden. Die beschichteten Proben wurden unmittelbar nach der Herstellung unter dem REM untersucht. Die REM-Aufnahmen zeigten aber wie erwartet in der Phase eine bessere Schichtqualität des PbSe auf den monokristallinen Saphirsubstraten gegenüber den amorphen Glassubstraten. Abbildung 4.5 präsentiert die Analyse solcher Proben. In Abbildung 4.5 a sind ein blankes und ein beschichtetes Saphirsubstrat auf dem Probenhalter (a, PH) dargestellt. Die weiße Ellipse b) und die Abbildung 4.5 b zeigen die REM-Aufnahme und die Zusammensetzungsanalyse. Die weiße Ellipse c) und die Abbildung 4.5 c bilden die Phasenanalyse und die Schichtdickenmessung ab. Die weiße Ellipse *) repräsentiert die mehrfachen REM-Aufnahmen und Schichtdickenmessungen. Sowohl die räumliche Orientierung (Abbildung 4.5 c) als auch die Größenverteilung der einzelnen PbSe-Kristalle bzw. ihre Wachstumsdichte in den PbSe-Schichten waren deutlich besser als auf den Glassubstraten. Die PbSe-Schichten auf den beiden Substraten (Glas und Saphir) zeigten sich wie erwartet vollständig geschlossen. Die Schichtdicke wurde an vier unterschiedlichen Probenstellen (Abbildung 4.5 c und Stern „*“) vermessen und war fast überall gleichmäßig. Die dünnen Kratzer bildeten die Stufen von der Schicht- zur Substratoberfläche und wurden für eine optische Profilometrie benutzt. Die Neigung des Probenhalters öffnete eine Schrägansicht auf die PbSe-Schichtkanten. Diese REM-Aufnahmen wurden im Programm „AxioVision“ (Carl Zeiss Microscopy GmbH) vermessen und dann manuell ausgewertet. Die berechnete Schichtdicke betrug durchschnittlich 910 nm auf dem Glassubstrat und 830 nm auf dem Saphirsubstrat.

Die Schlüsse über die Zusammensetzung und die Qualität der PbSe-Schichten wurden nur nach einer komplexen Analyse gezogen. Das blaue Rechteck in der REM-Aufnahme (Abbildung 4.5 c) deutet auf den Grenzbereich hin, wo die Schicht und das Substrat über 3042 Punkten analysiert wurden. Allerdings konnte das EBSD-Programm die erzeugten Beugungsreflexe nur bedingt indizieren. Unter den aufgenommenen Beugungsbildern waren 41,9 % Nulllösungen. 33,8 % der aufgelösten Punkte gehörten zum Saphirsubstrat und 24,3 % wurden dem Bleiselenid zugeordnet. Zwei Beugungsbilder oder sog. Kikuchi-Muster in der Mitte der Abbildung 4.6 c charakterisieren die Aufnahmequalität oder Analysevertraulichkeit in 2 von 3042 Punkten jeweils vom Substrat und von der Schicht. Die {100}-Projektion in Abbildung 4.5 c zeigt die erhaltenen Polfiguren der Schicht und des Substrats. Anhand der Polfiguren wurde festgestellt, dass das Saphirsubstrat über eine (100)-Orientierung verfügt und die PbSe-Schicht eine gut erkennbare polykristalline Struktur besitzt. Die relativ grobe Erkennung von Beugungsreflexen wurde als akzeptabel angenommen, weil der Fokus der komplexen REM-, EDX- und

EBSD-Messungen verstärkt auf der Prozesskontrolle lag. Eine Untersuchung der relativ dickeren polykristallinen PbSe-Schichten war nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Die ausgeprägte kubische Gestalt einzelner Kristalle mit der Gitterkonstante des Bleiselenids wurde als Beweis des stöchiometrischen Bleiselenids in den Schichten bewertet.

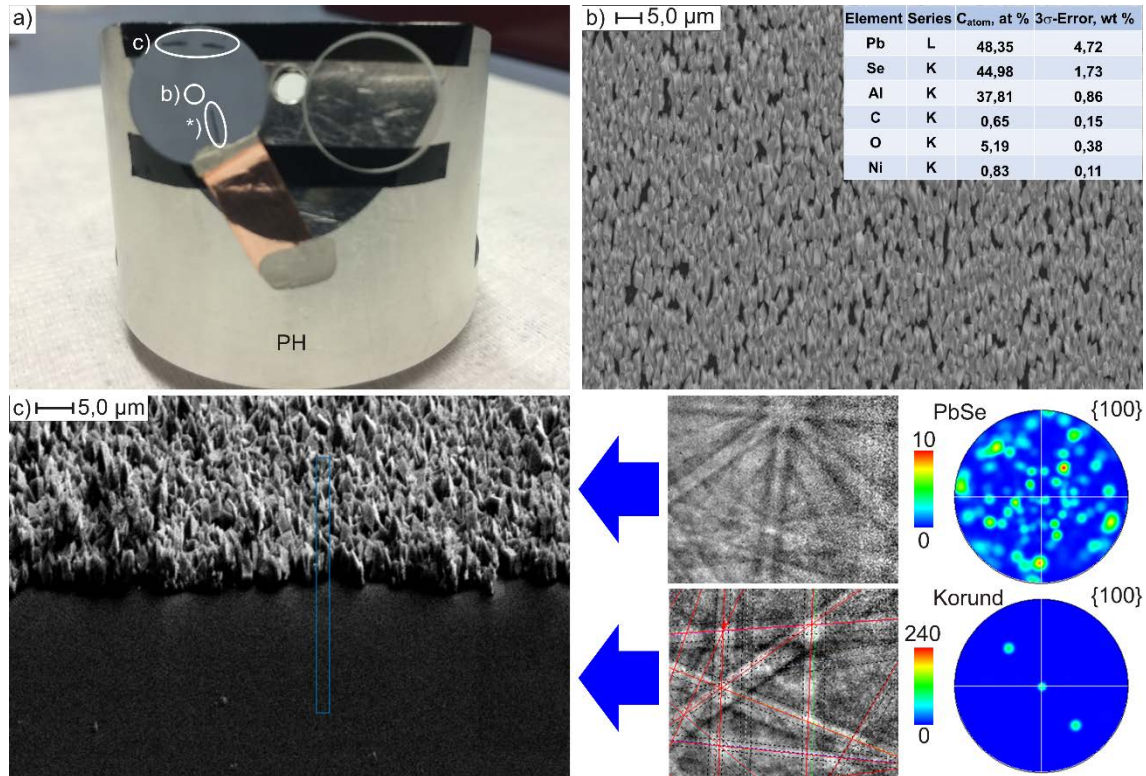


Abbildung 4.5 Hauptschritte der komplexen Analyse von chemisch abgeschiedenen PbSe-Schichten am Saphirsubstrat: a) ein blankes und ein beschichtetes Saphir-Substrat auf der 70° gekippten Fläche eines zylindrischen Probenhalters – PH; b) REM-Aufnahme und Zusammensetzungsanalyse entspricht der weißen Ellipse (b); c) Phasenanalyse und Schichtdickenmessung entspricht der weißen Ellipse (c); *) weiße Ellipse markiert die Stelle der mehrfachen REM-Aufnahmen entlang des Kratzers für die Schichtdickenmessung

Die Analyse des optischen Transmissionsvermögens vervollständigte die Werkstoffcharakterisierung der chemisch abgeschiedenen PbSe-Schichten. Durch Messungen im Infrarotbereich wurden die Absorptionskoeffizienten und die Bandlücke der hergestellten Schichten berechnet (Abbildung 4.6 a). Die Transmissionsspektren der blanken und der beschichteten Saphirsubstrate wurden am FTIR-Spektrometer „Nicolet iS5“ im Bereich von 2,77 µm bis 12,64 µm aufgenommen. Die spektrale Verteilung der Absorptionskoeffizienten und die Position der Absorptionskante wurden anhand der erhaltenen Messwerten berechnet (kleine Grafik in Abbildung 4.6 a). Die ermittelte Bandlücke 0,31 eV ist ca. + 10 % größer als der Tabellenwert für die monokristalline PbSe-Verbindung [53]. Die Ursache des Unterschieds liegt entweder in der starken Strukturierung der PbSe-Schichten (Abbildungen 4.3 und 4.5) oder in der Vereinfachung bei den Postprozessingkalkulationen der Absorptionsspektren (vgl. Abschnitt 3.3.4).

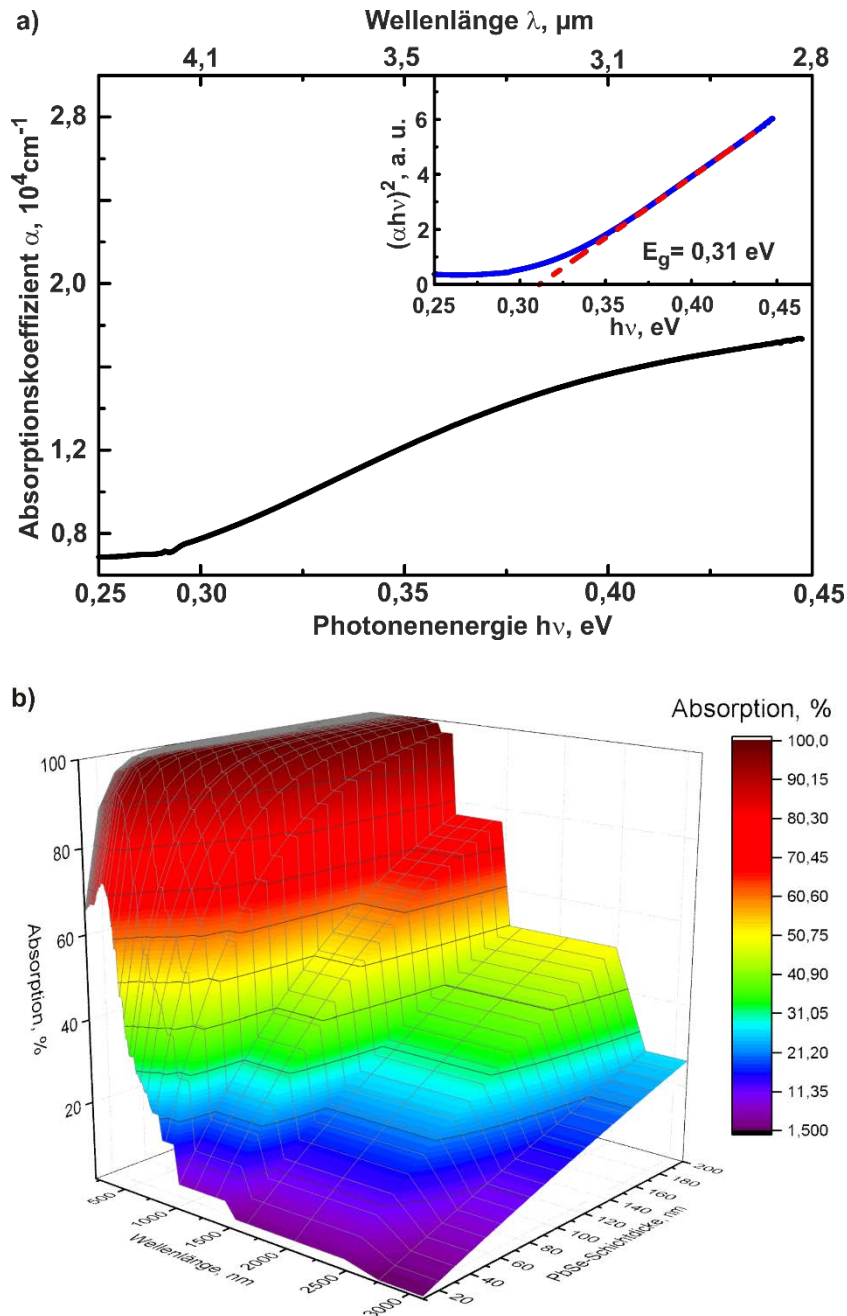


Abbildung 4.6 Transmissionsspektroskopie der PbSe-Dünnschichten: a) Spektrum der Absorptionskoeffizienten (Hauptgrafik) und die daraus berechnete PbSe-Bandlücke (kleine Grafik); b) theoretisches Absorptionsvermögen des PbSe-Absorbers aufgrund der Literaturdaten (Ellypsometrie) [114]

Das Nicolet-Spektrometer hat die Transmissionen des blanken und des beschichteten Substrats sequenziell aufgenommen. Aus der Differenz der Transmissionskurven wurde dann ein Absorptionsspektrum berechnet. Obwohl das Referenzsubstrat und das beschichtete Saphirsubstrat über unterschiedliche Grenzflächen verfügten, waren die Reflexionsmessungen an den Proben konstruktiv nicht möglich. Der Brechungsindex des blanken Al_2O_3 -Substrats ist mit $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\lambda = 3,1\text{ }\mu\text{m}) = 1,7091$ bekannt [110]. Das Durchlicht musste bei den Referenzmessungen zwei optisch polierte Grenzflächen (Luft – Saphir und Saphir – Luft) überqueren. Das einseitig matt-glänzend beschichtete Saphirsubstrat besaß

die Grenzflächen Luft – Bleiselenid, Bleiselenid – Saphir und Saphir – Luft. Der Brechungsindex an der Wellenlänge liegt für PbSe bei $n_{PbSe}(\lambda = 3,1 \mu\text{m}) = 2,7310$ [115]. Obwohl die beiden Substrate in den Messungen konsequent quer zur Lichtachse montiert waren, musste die PbSe-Schicht mehr Licht als das blanke Saphirsubstrat streuen. Dies könnte die Ungenauigkeiten in den Absorptionsberechnungen erklären. Außerdem wurde der Messbereich des FTIR-Spektrometers zwischen $2,77 \mu\text{m}$ und $12,64 \mu\text{m}$ begrenzt, wodurch für die Abschätzung der benötigten Absorberschichtdicke im VIS-IR-Bereich die Literaturdaten benutzt werden mussten (Abbildung 4.6 b). Die Forschungsgruppe von N. Susuki hatte die spektrale Verteilung der Absorptionskoeffizienten anhand der spektral aufgelösten Ellipsometrie des PbSe-Volumenkristalls berechnet und mit zwei theoretischen Modellen (Model of the Dielectric Function und Standard Critical-Point Model) geprüft [114]. Anhand der Daten wurde eine komplexe Abhängigkeit der Absorption von der Lichtwellenlänge und der Schichtdicke berechnet (Abbildung 4.6 b). Aus den Berechnungen ist zu erwarten, dass eine 60 nm starke PbSe-Schicht alle Photonen mit Energien zwischen $5,99 \text{ eV}$ und $0,39 \text{ eV}$ absorbieren wird. Die charakteristische Diffusionslänge der heißen Ladungsträger ist:

$$L_C = \sqrt{D_C \tau_C} \quad (4.9)$$

Hierbei ist $D_C = \mu_C k T_A / q$ ein Ladungsträgerdiffusionskoeffizient. Nach Berücksichtigung der Evolution der fotogenerierten Ladungsträger im Abschnitt 2.3 kann die charakteristische Diffusionslänge (4.9) als die Abkühlänge der HC angenommen werden [116]. Unter der Annahme einer Umgebungs- bzw. Absorbertemperatur von $T_A = 300 \text{ K}$, einer Abkühlzeit der Heißladungsträger von $\tau = 10 \text{ ps}$ [1] und einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_C = 1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [117] kann eine Abkühlänge im Wert von $L_C(\text{PbSe}) = 160 \text{ nm}$ für PbSe abgeschätzt werden [50]. Diese Länge ist sowohl für die Heißelektronen als auch für die Heißlöcher zweieinhalbmals größer als die oben abgeschätzte Dicke. Damit wurde eine gewünschte Absorberschichtdicke für die neue zu entwickelnde Solarzelle definiert.

4.2 Sputtern von isolierenden und leitenden Oxiddünnschichten

Der Frontkontakt im neuen Solarzellenkonzept (vgl. Abschnitt 2.4) ist multifunktionell und muss aus einer transparenten leitenden Metalloxidschicht bestehen (eng. transparent conductive oxide oder TCO). Dabei muss die Absorber-TCO-Schichtgrenze einerseits einen energieselektiven Heteroübergang für die Fotoelektronen bilden und andererseits über eine ausreichende Leitfähigkeit verfügen, um den Fotostrom weiter an die Metallleitung zu übertragen. In HC-Prototypen bildeten die lateral getrennten TCO-Inseln auf dem gemeinsamen PbSe-Absorber die einzelnen (Sub-)Solarzellen. Eine laterale Isolation zwischen den Subzellen wurde am Anfang mit einer Schattenmaske gewährleistet. Die ersten Versuche, die Subzellen mit einer lateral strukturierten Al_2O_3 -Schicht zu isolieren bzw. die einzelnen Zellen mit Al-Dünnschichtkontakten zu versehen, erfolgten mit einem neuen Dreimaskensatz. Die folgenden optoelektrischen Messungen an den Doppelheterostrukturen p-ZnTe/i-PbSe/n-

ZnO zeigten den Bedarf an einer optionalen Zwischenschicht, welche die schädlichen Tunnelströme abblocken und den Innenwiderstand der Zelle erhöhen sollte. Um den Tunneldurchschlag im negativen energiewirksamen Heteroübergang zu verhindern, wurde zwischen dem i-PbSe-Absorber und dem transparenten n-ZnO-Kontakt eine unstrukturierte i-ZnO-Schicht eingefügt. Die weitere Entwicklung dieser Schichtstruktur bzw. eine Optimierung der Beschichtungstechnologie des TCO-Kontakts muss noch umgesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Beschichtung der einzelnen PbSe-Schichten oder der PbSe/InP- bzw. der PbSe/ZnTe-Heterostrukturen mit transparenten Schichten mithilfe einer im Hause entwickelten RF-Sputteranlage realisiert. Eine Kurzbeschreibung des Sputterprozesses wurde bereits im Abschnitt 3.2.3 gegeben. Eine Beschichtung mit dem TCO-Paket verlief in derselben Zerstäubungsanlage mit einem sequenziellen Masken- bzw. Targetwechsel. Die Proben wurden dabei während des gesamten Zerstäubungsprozesses auf dem Substrattisch (Abbildung 3.8, 5) fixiert.

Tabelle 4.1 Repräsentative Prozessparameter für das Sputtern der leitenden und isolierenden Schichten

Werkstoff	Gasdruck P(Ar), mbar	Gasdruck P(O ₂), mbar	Gasdruck P(Ar+O ₂), mbar	Temperatur T+ΔT, K	Leistung P _{Plasma} , W	Zeit t, s
ZnO	1·10 ⁻²			RT+0	50	15
ZnO:Al	5–6·10 ⁻³			473+20	150	300
Al	5–6·10 ⁻³			RT+20	120	600
Al ₂ O ₃		3·10 ⁻⁴	3,7–6·10 ⁻³	RT+20	120	600

Der Abstand zwischen der Probe und den ZnO-Targets wurde dabei nicht verändert, weil die ZnO-Targets die gleiche Dicke hatten. Ein 3N5 n-ZnO-Target (FHR Anlagebau GmbH, ZnO:Al₂O₃ = 99:1 wt %; 3N5 = 99,95 %) wurde als TCO-Schichtquelle verwendet. Für die Erzeugung einer i-ZnO-Tunnelbarriere wurde die reine ZnO-Quelle desselben Lieferanten mit einem identischen Reinheitsgrad benutzt. Sowohl die isolierende Al₂O₃-Schicht als auch die leitenden Al-Schichten wurden mit einem Aluminiumblechtarget erzeugt. Während das Ladungsträgergas (Argon, Linde AG) bei allen Sputtervorgängen einen Reinheitsgrad von 5N hatte, wies das Reaktionsgas (Sauerstoff, Linde AG) eine 2N5-Reinheit auf (nach ISO-Norm 14175-01). Das Aluminiumblechtarget beinhaltete 99,9 % Aluminium. Vor jeder Zerstäubung wurde die Arbeitsvolumen auf 1–2·10⁻⁵ mbar evakuiert. Der Abstand zwischen Probe und Target bei derselben Tischhöhe ist von der Dicke des Targets abhängig. Für das Sputtern der Proben mit ZnO- und ZnO:Al-Schichten betrug dieser Abstand 84 mm und wurde für die Al- und Al₂O₃-Schichten auf 87 mm erhöht. Bei jeder Plasmazündung wurde die Impedanz des Magnetrontraktes mittels RF-Tuners so nachgestellt, dass die vom Magnetron reflektierte RF-Leistung nicht mehr als 1 W betrug. Nach der Impedanzeinstellung wurde die Stoppuhr gestartet und die Starttemperatur des Probentisches notiert. Die Endtemperatur wurde unmittelbar vor der Plasmaausschaltung aufgenommen. Weitere Sputterparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die eingesetzte Zerstäubungsanlage besaß nur ein Ionisationsvakuummeter mit einer begrenzten Anzahl der Gasanschlüssen, daher wurde die Sauerstoffkonzentration von 5 bis 8 % im reaktiven Plasma anhand des gemeinsamen Druckes im Ar+O₂-Gasgemisch kontrolliert (Tabelle 4.1). Die Isttemperatur der Probe (T+ΔT) war höher als die

eingestellte Solltemperatur, weil das Thermopaar baulich bedingt „zu nah“ am glühenden Plasma fixiert wurde. Es ist anzunehmen, dass die Oxidstaubpartikel eine hohe kinetische Energie besitzen und zur möglichen Beschädigung der Absorberschicht führen können. Dieses Problem wird in den Abschnitten 4.3, 4.6 und 4.7 noch mehrmals diskutiert.

4.2.1 Ermittlung der Beschichtungsrate

Die ZnO-Zerstäubungsrate wurde unter zwei verschiedenen Plasmaleistungen bei 50 W bzw. 150 W charakterisiert. Dabei wurden die Parameter wie folgt gewählt: Vakuum: $2 \cdot 10^{-5}$ mbar bzw. Druck des Argons: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Temperatur des Substrats: 473 K und Abstand zwischen Quelle und Probe: 84 mm.

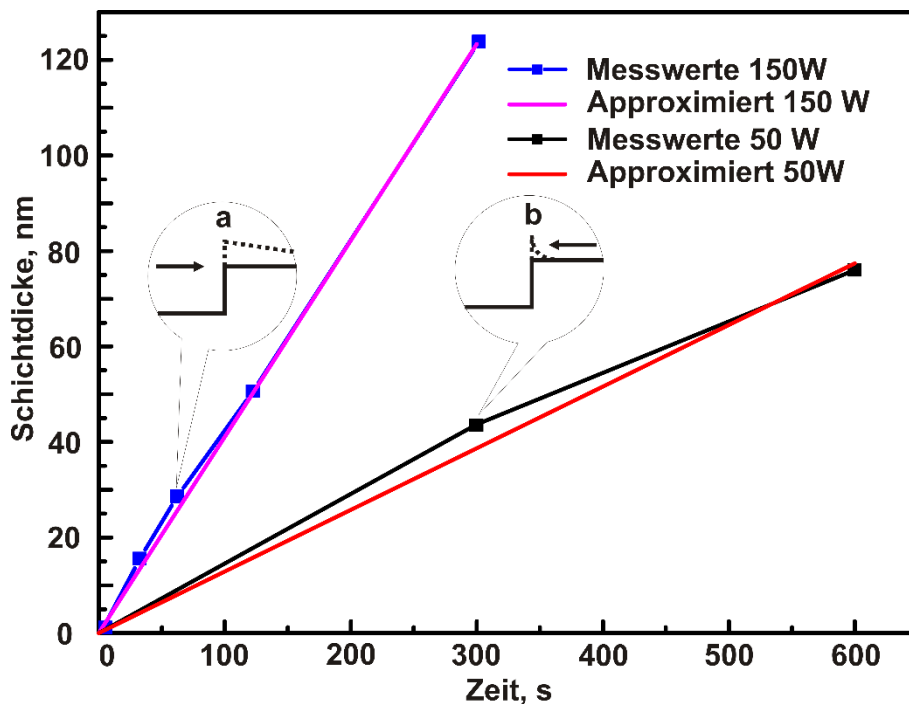


Abbildung 4.7 Die ermittelte Beschichtungsrate von ZnO:Al-Schichten am Glassubstrat unter 50 W und 150 W der Ar-Plasmaleistung. Eigene Darstellung von möglichen Fehlerquellen (Pfeile zeigen die Abtastrichtung der Doppelaufnahme): a) die ungleichmäßigen Schichtdickebereiche und b) Randspitzen

Standardobjektträger der Firma Carl Roth gemäß ISO 8037/1 mit Abmessung (26 x 76 x 1) mm³ wurden als Substrate verwendet. Die Glasoberfläche wurde vor der Zerstäubung mit einem selbstklebenden Kaptonband selektiv maskiert, damit die nicht beschichteten Substratflächen zur Referenzmessung im Anschluss genutzt werden konnten. Die Beschichtung erfolgte in fünf Zeitschritten von jeweils 10 s, 30 s, 1 min, 2 min und 5 min. Die Schichtdicke wurde ex situ unter folgenden Standardeinstellungen des Stylus-Profilometers DAKTAK 3 (Sloan Technology, Veeco Instruments Inc.) vermessen: Abtaststrecke: 1000 µm und die Messauflösung: 10^{-3} µm. Alle Messwerte wurden jeweils an zehn Messpunkten aufgenommen und anschließend gemittelt. Die Beschichtungsrate betrug bei der Plasmaleistung von 50 W 1,267 Å/s und bei 150 W 3,735 Å/s. Die schwachen Abweichungen von der linearen Abhängigkeit können entweder auf eine absteigende Schichtdicke (von der Mitte zum Rand der Glassubstrate) zurückgehen, weil die Mikroskopobjektträger länger als der homogene Plasmabereich in der benutzten

Sputteranlage waren, oder der manuelle Maskenabzug hat die Randspitzen hervorgerufen. Diese Fehlerquellen sind in Abbildung 4.7 angedeutet. Die gewonnenen Prozessparameter wurden dann bei der Probenproduktion konstant gehalten.

4.2.2 Eigenschaften der Oxiddünnschichten

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten bzw. die Vermessung der tatsächlichen Ladungsträgerbeweglichkeit in den erzeugten ZnO-Schichten wurde aufgrund eines 1/f-verrauschten Messsignals für die nachfolgende Forschung vorbehalten. Die Prozessparameter des reaktiven Sputterns von Al_2O_3 -Schichten wurden zusammen mit Herrn M. Wyltschew während seiner Bachelorarbeit bestimmt [127]. Auf dem Niveau der Prozessentwicklung war das Isolationsvermögen des Aluminiumoxids für die Herstellung der HC-Solarzellenprototypen ausreichend gefunden. Eine tiefere Analyse der Schichten ist sehr zeitaufwendig und kann bei den nachfolgenden Arbeiten auf dem entsprechenden Niveau ausgeführt werden. Die chemische Zusammensetzung und die Atomorbitalstruktur der ZnO-Schichten werden im Abschnitt 4.3.1 sowie die thermoelektrischen Koeffizienten im Abschnitt 4.7.5 diskutiert.

4.3 Eigenschaften der PbSe/ZnO-Heterostrukturen

4.3.1 Bandversatz am PbSe/ZnO-Heteroübergang

Eine relevante Funktion der PbSe/-ZnO-Heterostruktur in der neu zu entwickelnden Solarzelle ist die Bildung einer energiewirksamen Barriere (vgl. Abschnitt 2.4), welche auf der Basis der günstigeren Positionen der Energiebänder an deren Schichtgrenze entsteht. Die Referenzdaten für Valenzversatz (2,36 eV) bzw. Leitungsbandversatz (0,73 eV) zwischen Bleiselenid und Zinkoxid sind aus der Literatur [118] bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Literaturdaten jedoch experimentell geprüft und bestätigt. Wie bereits im Kapitel 3.4.2 erwähnt wurde, können die Bänderpositionen an den Grenzstellen der Werkstoffe direkt an den Dünnschichtheterostrukturen mittels Röntgenfotoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Die XPS-Messungen verliefen ex situ im XPS-Labor der Firma Innovent Jena e. V. Für jede Messung wurden immer drei XPS-Sonderproben in mindestens einem Probenversatz vorbereitet. Dabei wurden zwei Referenzproben aus den einzelnen Verbindungshalbleitern und eine Heterostruktur als Kombination derselben Werkstoffe vorbereitet. Für die XPS-Messung an der PbSe/ZnO-Heterostruktur wurden ein PbSe-Monokristall (Strem Chemicals, 99,99%-Pb, CAS: 12069-00-0), eine ZnO-Dünnschicht und eine PbSe/ZnO-Heterostruktur mit einer extrem dünnen ZnO-Schicht (ca. 2–4 nm) auf leitendem Substrat gefertigt. Die Bleiselenidreferenzkristalle wurden direkt vor dem Einschleusen in die XPS-Anlage aufgespalten. Sowohl die im EAH-Labor gefertigten ZnO-Schichten als auch die frische Bleiselenidspaltoberfläche zeigten keine signifikanten Oberflächenkontaminationen (Abbildung 4.8, PbSe- und ZnO-Spektren) und konnten als Werkstoffreferenzen angenommen werden. Jede XPS-Messung verlief an mehreren Punkten (mind. 2) auf jeder Probe mit mehrfachen Wiederholungen (150- bis 170-mal pro Punkt). Vereinzelt wurden zwei bis drei Probenversätze in einer Messsequenz vermessen. Die Analyse der erhaltenen XPS-Spektren wurde an der EAH Jena mithilfe von

Programmen wie „Excel“ (Microsoft Corp.) und „Unifit“ (Uni Leipzig) quasi-manuell ausgeführt. Der Hauptfokus dieser Arbeit lag auf der Entwicklung von Herstellungsprozessen der neuen Solarzellen.

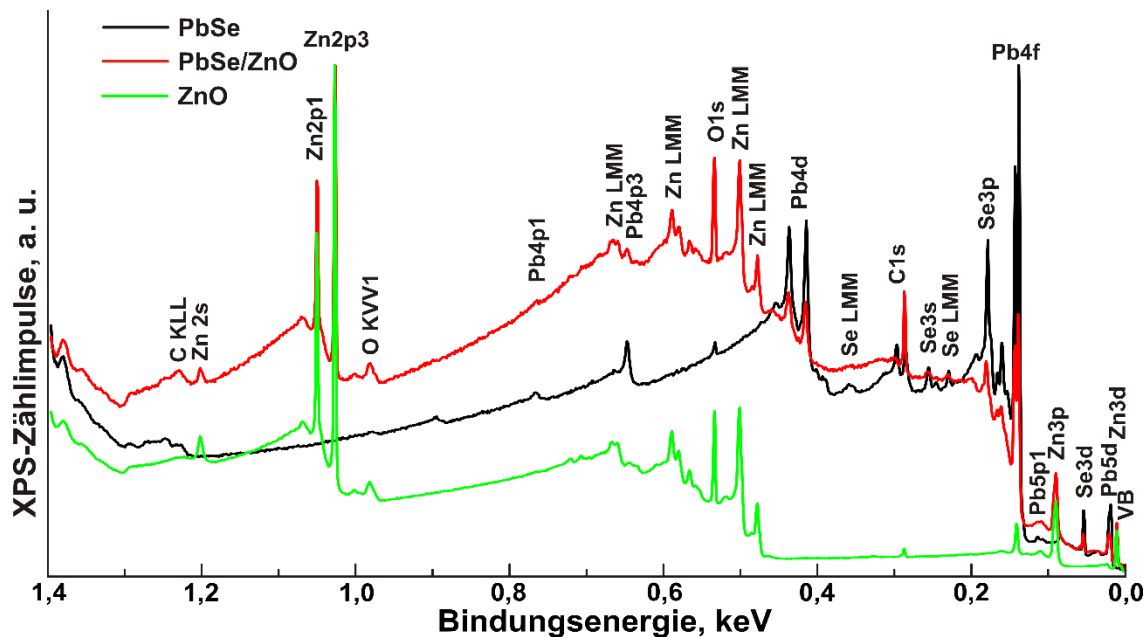


Abbildung 4.8 Die XPS-Übersichtsspektren eines PbSe-Monokristalls (schwarz), einer ZnO-Schicht (grün) und einer PbSe/ZnO-Heterostruktur (rot)

Daher wurde die XPS-Analyse nur für die Bestimmung der ausgewählten Bänderpositionen herangezogen. Die resultierenden Spektraldaten wurden anschließend bei der Auswertung innerhalb der Messungen an einem Probensatz gemittelt. Die berichteten Valenzbandabstände wurden jedoch über alle XPS-Messungen gemittelt und präzisiert. Aufgrund der gewonnenen Daten wurde letztendlich ein Bandversatz am Heteroübergang PbSe/ZnO berechnet, welcher in einer guten Übereinstimmung zu den Literaturdaten steht. Im Banddiagramm der Abbildung 4.9 wird offensichtlich, dass die dargestellten Bandniveaus nicht von der Energieebene des Elektrons im Vakuum nach Anderson [119] angeordnet sind. Die Nachteile der Anderson-Regel werden im Abschnitt 4.5 diskutiert. Bei der Berechnung in PbSe/ZnO-Proben wurde das moderne Messverfahren der Bänderanordnung nach Kraut et al. [120] verwendet. Das Kraut-Messverfahren nutzt ein interessantes Phänomen in den Bändern des Festkörpers aus: Die Abstände der Rumpfniveaus (eng. core levels) gegenüber den Valenz- und Leitungsbandkanten bleiben in den Halbleitern außerhalb der Quantenausmaßen konstant. Auch in Schichten in Submikrometerstärke und in den Heterostrukturen verändern sich diese Abstände nicht. Daher können diese Rumpfniveaus als Referenzniveaus für die Bestimmung von Valenzbandpositionen genutzt werden. Der Unterschied zwischen den Valenzbandabständen und den Rumpfniveaus der Referenzproben wurde in einem Probensatz gleich dem Valenzbandversatz in der Heterostruktur für die weiteren Berechnungen angenommen.

In einer XPS-Messung können beim Bleiselenid fünf tiefere Zustände als Dubletten zusammen mit der Valenzbandposition aufgenommen werden: Pb4d, Pb5d, Pb4f, Se3p, Se3d. Im Zinkoxid kann

die Energie von drei Rumpfniveaus zusammen ebenso mit dem Valenzband vermessen werden: Zn3d, Zn3p, Zn2p. Eine Erkennung der Energiezustände der einzelnen Energiepeaks in den sog. Dubletten macht die Statistik der Daten zuverlässig, auch wenn bei einigen Energiezuständen (z. B. Se3p u. a.) bestimmte Anomalien auftreten. Eine tiefere Analyse der spezifischen Verschiebungen, Ausbreitungen und spezifischen Ausreißer wird hier bei den weiteren Berechnungen ignoriert. Die Erscheinung der zusätzlichen Spektralkomponenten von Bindungsenergiepeaks in den untersuchten Halbleitern liegt weit außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Daher wurden nur Pb4f_{7/2}- und Se3d_{5/2}-Niveaus für Bleiselenid bzw. die Zn3- und Zn2p_{1/2}-Niveaus für Zinkoxid hier berücksichtigt. Die Positionen der Leitungsbandkanten in den Halbleitern lassen sich dann durch die Kenntnis der bekannten Bandlücken im Festkörper berechnen. Dabei müssen aber drei Bedingungen für alle Proben in einem Probensatz erfüllt werden:

1. Chemische Stöchiometrie (z. B. Pb:Se = 1:1 oder Zn:O = 1:1);
2. Niedrige Defektkonzentration bzw. Abwesenheit der Leerstellen im Kristallgitter: die Proben müssen entweder eine mono- oder polykristalline Struktur aufweisen;
3. Abwesenheit der Quantenphänomene im Volumenkörper oder in relativ dicken Schichten.

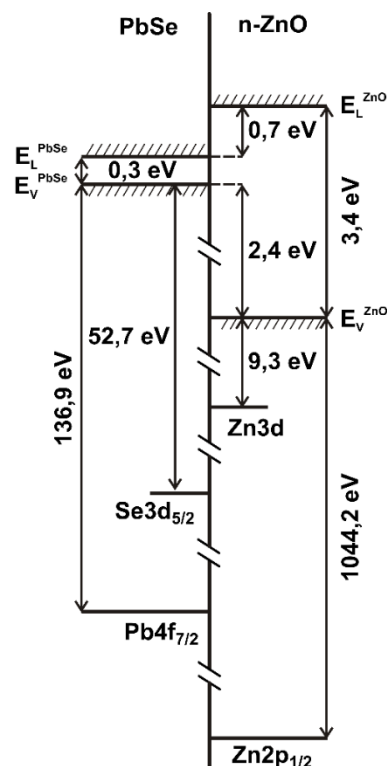


Abbildung 4.9 Gemittelter Bandversatz am Heteroübergang PbSe/ZnO anhand der bei der XPS-Analyse erhaltenen Daten

Sowohl hier als auch bei den anderen Probenpräparationen wurde streng auf diese Regeln geachtet, was in den folgenden Abschnitten diskutiert wird. Aus diesem Grund können die hier gewonnenen XPS-Daten der untersuchten Heterostrukturen zur zuverlässigen Abschätzung des Bandversatzes im PbSe/ZnO-Heteroübergang herangezogen werden.

4.3.2 Elektrooptische Eigenschaften der PbSe/ZnO-Heterostruktur

Die Analyse von elektrooptischen Eigenschaften des PbSe/ZnO-Heteroüberganges wurde sofort nach dem Sputtern des strukturierten TCO-Frontkontakts durchgeführt. Das Verhältnis des TCO-Schichtpakets der untersuchten Proben i-ZnO/n-ZnO betrug 2 nm/150 nm. Der elektrische Kontakt zur PbSe-Schicht (Abbildung 4.10 b, 2) wurde mithilfe von Silberepoxidharz (Abbildung 4.10 a) realisiert.

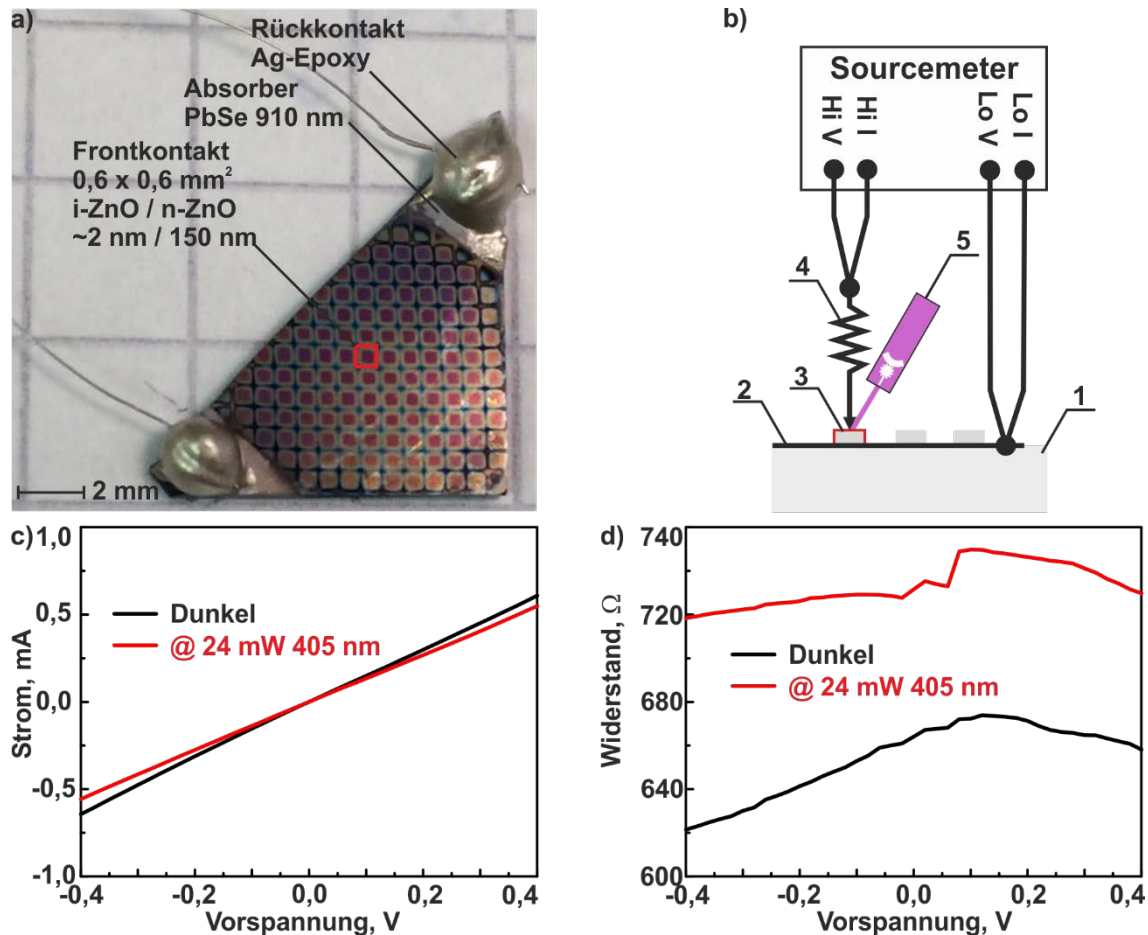


Abbildung 4.10 Repräsentative Kennlinienaufnahmen der einzelnen PbSe/ZnO-Heterostrukturen am Glassubstrat für die rot markierte Subzelle: a) Fotoaufnahme; b) Messschema; c) Kennlinien; d) Fotowiderstand

Die 0,36 mm² großen ZnO-Inseln (Abbildung 4.10 b, 3) wurden mit einer gefederten versilberten Messspitze (Abbildung 4.10 b, 4) temporär abgetastet. Alle Substrukturen wurden sowohl im Schatten als auch unter Laserbeleuchtung mit einer Wellenlänge von 405 nm und variablen Leistungen vermessen (Abbildung 4.10 b, 5). Trotz der erschwerten Positionierung und der Drückkraftkontrolle zeigte diese Kontaktierung relativ gut wiederholbare Widerstandswerte (Abbildung 4.10 d). Die Messungen wurden unter konstanter Raumtemperatur von ca. 295 K durchgeführt, dabei wurden die Proben nicht thermisch stabilisiert. Der Fotostrom konnte mittels Keithley 2401 SourceMeter im Gleichspannungsbereich $\pm 0,5$ V mit der Abtastrate von 20 mV entweder im Schatten (Dunkelstrom) oder unter Laserbeleuchtung (14 bis 24 mW @ 405 nm, Fotostrom) mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,05$ % erfasst werden.

Die Kennlinien von 15 gemessenen Heterostrukturen waren reproduzierbar und verliefen ähnlich. Die gemittelten Messergebnisse sind in der Abbildung 4.10 dargestellt. Auf den ersten Blick sind die fast geraden Kennlinien schwer einer Fotodiode zuzuordnen. Ein solches Verhalten ist normalerweise von einem Fotowiderstand zu erwarten. Dafür gibt es mindestens vier Gründe:

1. In der Nullspannungsumgebung ist jede – auch die ideale – Diodenkennlinie stark linearisiert.
2. Eine schmalbandige PbSe-Absorberschicht hat einen sehr kleinen Eigenwiderstand. Dies bedeutet einen hohen Dunkelsperrstrom der Fotodiode unter Raumtemperatur und führt zu einer noch stärker geglätteten I/V -Kennlinie.
3. Der Serienwiderstand der i-PbSe/i-ZnO/n-ZnO-Probe ist noch nicht optimal. Die 2 nm von i-ZnO-Zwischenschicht hat offensichtlich den unerwünschten Tunnelstrom immer noch nicht vollständig blockiert.
4. Eine Zerstäubung von ZnO kann im PbSe die Kristallgitterdefekte an der Schichtgrenze bilden, welche als zusätzliche Rekombinationszentren dienen und die Kennlinie noch stärker einer Widerstandskurve annähern werden.

Der Einfluss der jouleschen Erwärmung bzw. der störenden Erhitzung aufgrund der punktuellen Laserbeleuchtung konnte auch nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus verkompliziert und verunsichert der direkte Punktkontakt der Drahtspitze zur TCO-Schicht die Kennlinienaufnahme zusätzlich. Die Phänomene 3 und 4 können mit einem zusätzlichen Aufwand verbessert werden. Eine Zerstäubung unter noch höherem Ar-Druck (von 0,1 bis 10 mbar) wird z. B. die kinetische Energie der Quellenatome nahe der PbSe-Oberfläche reduzieren. Dabei wird sich aber ihre mittlere freie Weglänge verkürzen und eine Schichtstrukturierung mit den aktuellen Masken sowie die Haftung der ZnO-Schicht auf der PbSe-Oberfläche werden sich verschlechtern. Dies begründet den Bedarf an einer Optimierung des Sputter-Prozesses. Die Wärmeabfuhr aus den dünnen PbSe-Schichten auf den Glassubstraten ist ein weiteres Problem, welches mit den Saphir- oder Metallsubstraten in der Zukunft verbessert werden könnte. Damit würden die Kennlinienaufnahmen in einem Kryostat ermöglicht. Des Weiteren müsste der elektrische Kontakt zum ZnO auch technologisch anderes gewährleistet werden. Der aktuelle mechanische Punktkontakt wird die Probe beim Abkühlen der Messausrichtung auf Kryotemperaturen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Bestandteile zerstören. Dadurch müsste der Frontkontakt mittels einer strukturierten Metallisierung mit flachen Messkontaktpunkten realisiert werden (ähnlich zu den Silberepoxidharzkontaktpunkten in Abbildung 4.10).

4.4 Unterpotenzialabscheidung von PbSe auf InP-Kristallsubstraten

4.4.1 PbSe-Elektroabscheidung auf n-dotierte InP-Substraten

Wie bereits im Abschnitt 3 ausgeführt wurde, kann die elektrochemische Abscheidung von Bleichalkogeniden unter sog. Unterpotenzial für metallisches Blei bzw. unter Überpotenzial von reinem

Selen erfolgen. Dabei wird das relativ edlere Selen eine Abscheidung vom relativ reaktiveren Blei induzieren. Für eine reproduzierbare PbSe-Elektroabscheidung müssen in erster Linie die Konzentrationen der Bleiselenidedukte so ausgewählt werden, dass die Schichtstöchiometrie nicht vom physikalischen Transport der Ionen wie z. B. Diffusion oder Strömungstransport, sondern nur von der Reduktionskinetik des langsamsten Edukts beeinflusst wird.

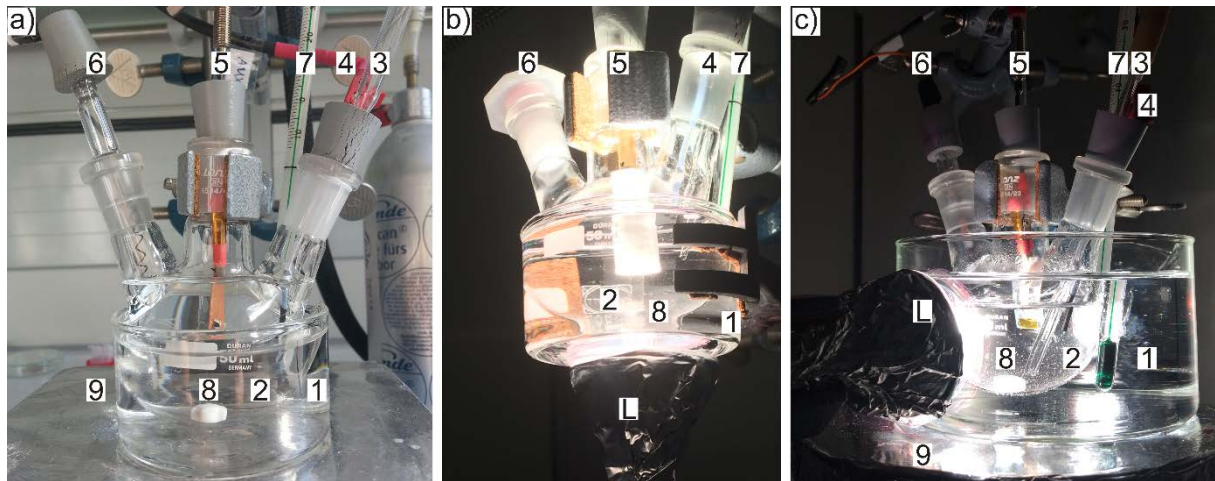


Abbildung 4.11 Evolution der elektrochemischen Zelle für die Bleiselenidelektroabscheidung in wässrigen Elektrolyten: Wasserbadvarianten (1); Dreihalskolben mit Elektrolyt (2); Edelgaszufuhr (3); Glaskohlenstoffstab als Gegenelektrode (4); InP-Kristalle als Arbeitselektroden (5); Referenzelektrode (6); Thermometer (7); magnetischer Rührstab (8); Magnetrührer mit Stativ (9) und eine Halogenleuchte (L)

Das Blei reduziert sich wesentlich schneller als das Selen. Bei der PbSe-Synthese wird ein Ionenverhältnis von $[Pb^{2+}]:[Se^{4+}] = 50:1$ im Arbeitselektrolyten die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit durch die viel langsamere Reduktionskinetik des Selens bestimmen. Außerdem macht dieses Konzentrationsverhältnis die gewünschte 1:1-Zusammensetzung in den PbSe-Schichten während der PbSe-Synthese unempfindlich gegenüber unvermeidbaren lokalen Schwankungen der Eduktenkonzentrationen bzw. des pH-Wertes [75]. Eine Präsenz von Cadmiumionen mit nahezu 10-facher Bleikonzentration hemmt weiter die intensive Pb-Adsorption bzw. die unerwünschte PbSe-Keimbildung auf der Arbeitselektrodenoberfläche. Das vergrößert die Bildungswahrscheinlichkeit großer PbSe-Domänen oder eines Wachstums der konformen epitaxialen Schichten [85]. Eine Elektrolytanreicherung mit zusätzlichen Cd^{2+} -Kationen hat auch eine andere positive Wirkung, denn das Cadmiumsalz wirkt gleichzeitig wie ein Leitsalz und ein pH-Wert-Puffer. Das verringert die unerwünschte joulesche Erwärmung des Elektrolyten und stabilisiert die RedOx-Potenziale der primären Reaktionsedukte. Das Reduktionspotenzial von Cadmium selbst liegt jedoch viel tiefer im negativen Potenzialbereich (vgl. Abbildung 3.6 c). Zudem ist eine systematische Cd-Verschmutzung der abgeschiedenen PbSe-Schichten verschwindend gering.

Die möglichen Kontaminationen am InP/PbSe- und ZnTe/PbSe-Heteroübergang werden in den Abschnitten 4.5 und 4.7.2 noch im Detail diskutiert. In der Abbildung 4.11 ist die elektrochemische Zelle für die PbSe-Elektroabscheidung in wässrigen Elektrolyten in ihre Entwicklung dargestellt. Diese

Varianten der Zelle wurden für die Untersuchung der UPD der PbSe-Schichten auf den n-leitenden (a) und p-leitenden (b und c) Kristallsubstraten benutzt. Die Gründe für eine derartige Entwicklung werden nachfolgend detailliert diskutiert, zunächst müssen jedoch die RedOx-Reaktionen mit den PbSe-Edukten festgestellt werden. Laut Pourbiax-Diagramm in Abbildung 3.6 a wird das Pb^{2+} -Ion unter gewünschten Bedingungen nur in der Bildung von Chalkogenen oder metallischem Blei herangezogen.

Tabelle 4.2 Gleichgewichtspotenziale der möglichen RedOx-Reaktionen im Wasser-Selen-System gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) [121] und die berechneten Potenziale gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Referenzelektrode (RE^*) im 1-mM-Selenelektrolyten

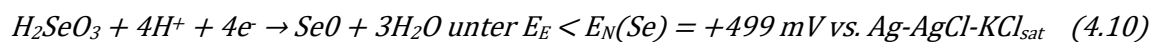
Halbreaktion	E_0 vs. SHE, V	E_N vs. RE^* , V
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,150	0,8643
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,090	0,8043
$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,075	0,7893
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,880	0,5943
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,875	0,5893
$\text{Se}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se(s)}$	0,846	0,5603
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,778	0,4923
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740	0,4543
$\text{SeO}_3^{2-} + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{HSe}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0,414	0,1283
$\text{HSeO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,386	0,1003
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,360	0,0743
$\text{HSeO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{HSe}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0,349	0,0633
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,276	-0,0097
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,050	-0,2357
$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se(s)} + 6\text{OH}^-$	-0,366	-0,6517
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se(g)}$	-0,369	-0,6547
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$	-0,400	-0,6857
$\text{Se(s)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSe}^-$	-0,510	-0,7957
$\text{Se(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,920	-1,2057

Selen wird in dem gleichen System wesentlich mannigfaltiger reagieren (Abbildung 3.6 b), aber aus der ganzen Reihe von RedOx-Reaktionen im Wasser-Selen-System (Tabelle 4.2) gibt es nur fünf, die bei der Ionenreduktion zur Bildung des festen Selens oder eines Chalkogens führen [77]. Die ursprünglichen Daten aus der Literatur wurden für eine Abschätzung der UPD-Potenziale mittels Nernst-Gleichung für den wässrigen Elektrolyten mit einem pH-Wert von 2 und einer H_2SeO_3 -Konzentration von 1 mM gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Referenzelektrode korrigiert. Hier müssen zwei Eigenschaften des Selens näher betrachtet werden:

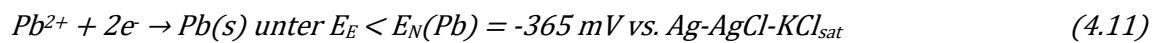
1. Selen ist in wässrigen Lösungen bei Abwesenheit von Oxidations- oder Reduktionsmitteln im gesamten pH-Intervall stabil. Die Anionen $[\text{HSeO}_3^-]$, $[\text{HSe}^-]$ und $[\text{SeO}_4^{2-}]$ existieren innerhalb des gesuchten Potenzialbereiches nur aufgrund des pH = 2 der Lösung.

2. Allgemein zeigen die Selenverbindungen ihre elektrochemische Aktivität nur in zwei Valenzzuständen: Se^{II} und Se^{IV} . Obwohl bei der Selenreduktion vier Elektronen benötigt werden, verfügt Selen in der PbSe-Verbindung über den II-Valenzzustand.

Die ersten drei gelb markierten Reaktionen in Tabelle 4.2 erfolgen positiver als die experimentell bestimmten InP-Stabilitätsgrenzen (unter +499 mV) und die letzte gelb markierte Zeile ist zu negativ gegenüber dem möglichen Pb-Unterpotenzial. Der Cadmiumzusatz beeinflusst die RedOx-Reaktionen vom Selen hier kaum, weil das Cadmium unter dem pH-Wert von 2 und innerhalb des gesuchten Potentials nur in Form von Cd^{2+} -Ionen existiert (Abbildung 3.6 c). Aus diesem Grund bleibt für eine Se(s) -Bildung nur die Reaktion in der orangefarben markierten Zeile übrig. Das spezifische Gleichgewichtspotenzial $E_N(\text{Se})$ wurde gegenüber der gesättigten Silber-Silberchlorid-Kaliumchlorid-Referenzelektrode im diskutierten Arbeitselektrolyten (Methode nach Froment [79]) berechnet. Als Ergebnis wurde das $E_N(\text{Se})$ zu einem mehr positiveren Bereich im Vergleich mit den Daten aus dem Pourbaix-Diagramm für das Selen-Wasser-System unter Standardbedingungen verschoben:



Das Gleichgewichtspotenzial $E_N(\text{Pb})$ im selben Elektrolyten wird dann negativer als bei den Standardbedingungen liegen:



Der Wert des $E_N(\text{Se})$ ist deutlich positiver als der des $E_N(\text{Pb})$. Dies bedeutet eine kontinuierliche Bildung von Selenatomen (Se^0) an der Arbeitselektrodenoberfläche. Die Se-Reduktion wird auch bei den relativ stark positiven Bleioxidationspotenzialen erfolgen, aber immer noch unterhalb der InP-Stabilitätsgrenze liegen. Diese Vermutung wurde bei einem zweitägigen Experiment mit dem InP-Kristall im Arbeitselektrolyten bestätigt. Der InP-Kristall war dabei weder mit einem Messgerät noch mit einer externen Potenzialquelle im Arbeitselektrolyten fixiert. Des Weiteren wurde der InP-Kristall so verschattet, dass keine Einwirkung des PV-Effekts stattgefunden hat. Abschließend wurde eine poröse und amorphe Selenschicht an der InP-Oberfläche unter dem REM beobachtet. Die Bleikonzentration in dieser Se-Schicht lag unterhalb der Vertrauensgrenze des EDX-Systems. Die Ionenaktivität in der Lösung ist von der dortigen Ionenstärke bzw. von der gesamten Menge der Elektrolytanteile abhängig. Je höher die Ionenstärke wird, desto niedriger wird die Ionenaktivität in der Lösung aufgrund ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen. Außerdem wird bei einer zunehmenden Ionenstärke die Aktivität der Ionen höherer Ladungen die weniger geladenen Ionen unterdrücken. Dadurch wird sich das Potenzial der RedOx-Reaktionen ändern, wenn zu der ursprünglichen Lösung die weiteren Komponenten hinzukommen. Aus diesem Grund wurden die Pourbaix-Diagramme im Abschnitt 3.2.2 (Abbildung 3.6) unter Berücksichtigung der 0,5 M $[\text{Cd}^{2+}]$ berechnet und können damit das Arbeitspotenzial E_E exakter bestimmen. Diese Reihe von Abschätzungen wurde experimentell in einer elektrochemischen

Zelle bei schwankendem Arbeitselektrodenpotenzial geprüft. Dabei muss erwähnt werden, dass die Unterpotenzialabscheidung von Bleiselenid in einem Unterpotenzialbereich stattfindet. Die PbSe-Synthese in diesem Bereich kann ähnlich wie in der Halbgleichung 4.7 beschrieben werden:



Außerdem wurde experimentell festgestellt, dass bei den Potenzialen größer +499 mV eine Oxidation der InP-Arbeitselektrode zu erwarten ist. Dadurch wurden die Voltammetriezyklen zwischen +100 mV und -400 mV (Senke) mit einer Durchlaufrate von 10 mV/s analysiert (Abbildung 4.12 a). Die Messdaten wurden mit den Genauigkeiten $\pm 6 \mu\text{V}$ für die gemessenen Potenziale und $\pm 60 \text{ pA}$ für den eingestellten Strom erfasst.

Beim Blick auf das zyklische Voltammogramm fällt auf, dass sich die Flächen der kathodischen und anodischen Hälften des Voltammogramms unterscheiden. Das weist auf eine irreversible PbSe-Bildung hin. Wenn die kathodische Senke eine PbSe-Abscheidung bedeutet, zeigt der „anodische Hügel“ im vorliegenden Fall eine Oxidation und ein Auflösen des Bleiüberschusses in der PbSe-Schicht. Das metallische Blei wurde in der Umgebung von -400 mV zusätzlich zum abgeschiedenen PbSe reduziert. Dies erklärt auch den Unterschied zwischen den Verläufen AB und CD, vor allem aber zwischen 0 V und -250 mV. Am Anfang wurde die dem Bleiselenid fremde InP-Oberfläche zusätzlich mit Cadmiumkationen benetzt. Damit wurde die Keimbildung vom PbSe bis zu -250 mV sehr effektiv unterdrückt [85]. Auch im Bereich von -300 mV bis -390 mV zeigte der erste Kurvenabschnitt AB eine Sättigung des relativ niedrigen Stroms. In diesem Bereich hat die unterdrückte Keimbildung den PbSe-Eduktenverbrauch begrenzt. Oben wurde mehrmals erwähnt, dass die RedOx-Kinetik von Selenreaktionen wesentlich langsamer als diejenige von Bleireaktionen ist [79]. Im Bereich von -360 mV bis -400 mV konnte die PbSe-Synthese nicht mehr mittels Selenreduktion begrenzt werden. Hier wurde ein Anteil des überschüssigen metallischen Bleis abgeschieden, welcher nicht mehr sofort „selenisiert“ werden konnte. Sobald die PbSe- und Pb-Keime abgeschieden wurden, verlief die PbSe-Abscheidung schneller, auch beim BC-Rücklauf bis zu -30 mV. Der Bleiüberschuss wurde im Verlauf bis zum ersten Vertex-Potenzial (Punkt C) oxidiert. Das Gleichgewichtspotenzial der Selenreduktion liegt jedoch noch positiver als der Punkt C selbst. Diese Bedingung macht eine parallele PbSe-Bildung auch im anodischen Bereich des BC-Verlaufs wahrscheinlich möglich. Sowohl die zyklische Voltammetrie (Abbildung 4.12 a) als auch die Elektroabscheidung (Abbildung 4.12 b) verliefen im ruhenden (stillen) Elektrolyten. Während der PbSe-Abscheidung wurde beim kathodischen Potenzial in der Nähe der Arbeitselektrode eine Elektrolytverarmungszone mit einem reziproken Konzentrationsverlauf der PbSe-Schichtedukte gebildet. Dies machte die elektrochemische Zelle äußerst sensibel gegenüber mechanischen Schwankungen. Die unerwarteten bzw. unerwünschten Schallwellen und Schwankungen des Gebäudes sind als schwache Stromänderungen in beiden Abbildungen dargestellt, aber aufgrund der zeitlichen Auflösung ist dies nur in der Abbildung 4.12 b zu erkennen.

Ganz anders verhielt sich der Strom beim zweiten CD-Vorlauf, bei dem die InP-Oberfläche bereits im ABC-Zyklus mit PbSe-Keimen benetzt wurde. Anschließend verlief das Schichtwachstum auf der jetzt PbSe-freundlichen Oberfläche schon im Bereich von -110 mV bis -120 mV viel aktiver. Der kathodische Strom ist in dem Bereich durch die Kinetik der PbSe-Bildung bedingt. Alle einzelnen Bleikationen wurden jetzt sofort an der Elektrodenoberfläche mit Selen verbunden. Eine Stromsättigung im Bereich von -130 mV bis -360 mV signalisierte, dass das PbSe-Wachstum nun vom Selenionentransport begrenzt wurde. Beide CD-Strompeaks waren fast doppelt so hoch wie im AB-Bereich. Der DE-Rücklauf erfolgte und endete ähnlich wie der BC-Rücklauf. Eine Anodenstromverstärkung im Bereich von 0 bis +100 mV ist mit einer größeren abgeschiedenen Menge von metallischem Blei erklärbar. Kampmann [122] hat bemerkt, dass sich die Kristallstruktur von CdTe-Schichten verbessert, wenn das Abscheidungspotenzial negativer wird. Eine ähnliche Abhängigkeit zeigten auch die PbSe-Schichten. Aus diesem Grund wurde für die PbSe-Abscheidung auf n-InP ein „Potenzialfenster“ von -350 bis -375 mV experimentell festgelegt. Die PbSe-Schichtdicke wurde jedes Mal für die Kontrolle und Verbesserung der Abscheidungseinstellungen auf Basis der übertragenen Ladung (1. und 2. faradaysche Gesetze) nach der Elektroabscheidung berechnet. Die Dauer der nachfolgenden Abscheidungen wurde nach der Korrelationsprüfung der berechneten und am REM gemessenen PbSe-Schichtdicken korrigiert. Eine theoretische Abschätzung der benötigten Dicken des PbSe-Absorbers deutete auf Bereich rund um 60 nm (vgl. Abschnitt 4.1.4). Daher wurde versucht, die Schichten im Bereich von 20 nm bis 100 nm reproduzierbar zu erzeugen und untersuchen.

Die Technologieentwicklung der UPD-Abscheidung verlief jedoch zunächst mit den wesentlich dickeren Schichten von 0,1 bis 0,5 μm . Dabei wurde auf die Qualität der InP-Substratoberfläche ein großer Wert gelegt, deshalb wurden die frisch polierten Substrate sofort nach dem Ätzen im Brommethanol unter Nullstrom in die Zelle eingefügt. Jede Elektroabscheidung begann mit einer endgültigen Reinigung der Substratoberfläche innerhalb der Zelle (kleine Grafik in Abbildung 4.12 b). Diese Reinigung erfolgte normalerweise bei +600 mV unter Beleuchtung einer Halogenlampe für 120 s. Da eine kathodische Unterpotenzialabscheidung auf den n-leitenden Substraten keine externe Beleuchtung benötigte (Abbildung 3.7 im Abschnitt 3.2.2), wurde das Licht nach 120 s ausgeschaltet und der weitere Prozess lief unter üblicher Streulichtbeleuchtung bzw. im Schatten des Labors. Eine starke Stromentwicklung in den ersten 300 s signalisierte, dass eine aktive Bildung und ein Wachstum der PbSe-Kristallkeime auf der InP-Oberfläche eingetreten waren. In dieser Zeit bildete sich eine PbSe-affine Elektrodenoberfläche. Wenn die Kristallkeime zu Kristallinseln herangewachsen waren, hatte sich das Stromwachstum verlangsamt und dauerte im oberen Fall ca. 1000 s. In dieser Zeit hatte sich die Schichtoberfläche mit einer hohen Wahrscheinlichkeit aufgrund einer Stromsättigung verschlossen.

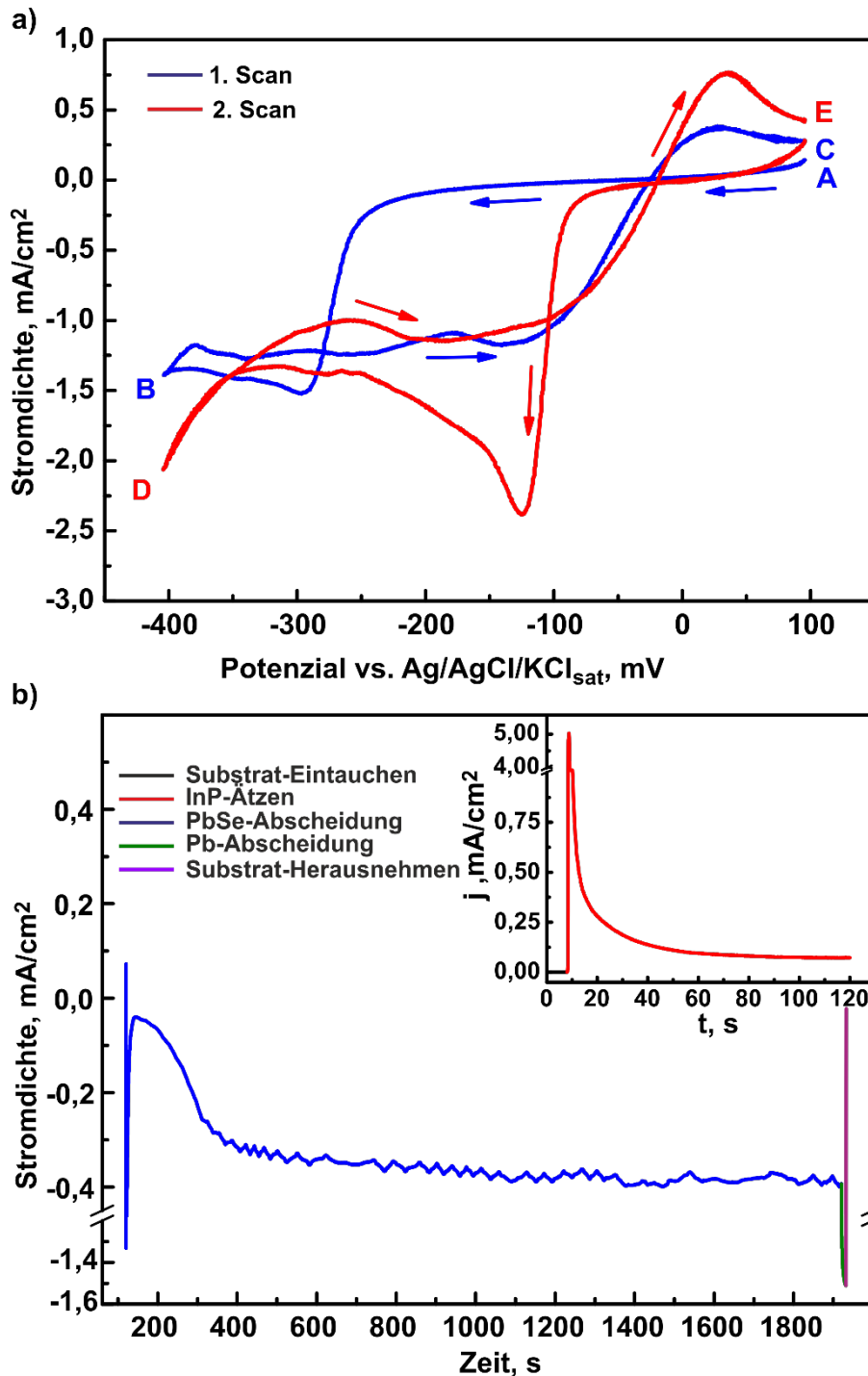


Abbildung 4.12 Repräsentative PbSe-Elektroabscheidungen auf die n-InP-Kristallsubstrate im wässrigen Elektrolyten: a) zyklisches Voltammogramm; b) Amperogramm mit Kleinbild für das fotoelektrochemische Ätzen von n-InP in den ersten 120 s [51]; Potenziale sind gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode aufgenommen

Die sehr langsamen Stromschwankungen könnten von den unvermeidlichen Zellschwankungen (z. B. Gebäudevibrationen usw.) verursacht worden sein. Die übertragene Ladung entsprach im Fall der Abbildung 4.12 b einer PbSe-Schicht von rd. 400 nm. Am Ende dieser Abscheidung wurde auf der PbSe-Schicht zusätzlich eine dünne Bleischicht (wenige Nanometer) unter -440 mV abgeschieden. Diese Pb-

Schicht erleichterte eine Kontaktierung mit der Pb-Spitze bei den optoelektrischen Messungen. Die resultierende PbSe-Pb-Schicht war optisch vollständig geschlossen, anthrazitfarbig und matt-glänzend.

4.4.2 PbSe-Elektroabscheidung auf p-dotierten InP-Substraten

Die experimentelle Untersuchung der n-InP/PbSe-Heterostrukturen hat das Verständnis des PbSe/InP-Heteroübergangs präzisiert und einen Umstieg von n- auf p-leitende InP-Substrate begründet. Der Umstieg war jedoch mit entscheidenden Änderungen im Herstellungsprozess der Heterostrukturen verbunden. Als Erstes ergaben sich zu diesem Zeitpunkt sowohl bei der Feinanalyse als auch bei der Fertigung der Doppelheterostrukturen keine weiteren Vorteile der Typ-b-Proben (s. Abbildung 3.1). Diese Methoden schlossen das Epoxidharz aus der Prozessreihe aus. Daher wurden die InP-Substrate weiter als einzelne Chips behandelt. Die aktuelle Konstruktion der Typ-c-Proben entstand nach einer Reihe von diversen Probenkonstruktionen und Kompromissen (s. Abbildungen 4.11 b und c). Abschließend wurden die Kristallsubstrate für die Elektroabscheidung vorübergehend zwischen zwei Folienstreifen kaschiert (vgl. Abschnitt 3.1). Diese Änderung wurde auch mit den Anforderungen an die benötigten XPS-Messungen (vgl. Abschnitt 3.3.2) begründet. Die XPS-Analyse erhöhte dabei auch die Reinheitsanforderungen an den Beschichtungsprozess, deshalb wurde zu dieser Zeit eine neue Konstruktion der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Referenzelektrode mit einer Salzbrücke (vgl. Abschnitt 3.2.2) in den Beschichtungsprozess eingeführt. Die kaschierten Kristalle waren breiter als die in Epoxidharz gegossenen Proben und passten nicht mehr durch die 14/12-Schliffe der ursprünglichen Dreihalskolben. Diese Fehlpassung wurde mit einer kundenspezifischen Dreihalskolbenkonstruktion gelöst (Abbildung 4.33). Die p-leitenden InP-Substrate benötigten auch einen anderen ohmschen Rückkontakt. Dabei waren die genutzten p-leitenden (111) InP-Substrate aufgrund ihrer Ladungsträgerkonzentration von $0,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gut selbstleitend. Der unter 693 K eingebrannte ohmsche Zn-Au-Rückkontakt zu den Kristallen zeigte auch einen relativ kleinen Widerstand (vgl. Abschnitt 3.1: von 7 bis $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Die vollen (kaschierten) p-InP-Proben wiesen im Arbeitselektrolyten ein ohmsches Verhalten auf. Das Zn/Au-Schichtpaket auf p-InP (vgl. Abschnitt 3.1) neigte jedoch zur sog. Lift-off-Selbstablösung. Das überstehende Zink zwischen dem Gold und Indiumphosphid oxidierte sogar unter der normalen Luftfeuchtigkeit durch die Poren in der Goldschicht. Schon nach wenigen Tagen ungeschützter Aufbewahrung im Labor degradierten die frisch kontaktierten p-InP-Substrate von selbst vollständig. Das Problem war bei der Reinigung der Proben nach den Polieren noch kritischer. In diesem Prozessschritt mussten die losen p-InP-Chips nasschemisch in Alkohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, CH_3OH oder $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) bzw. in DI-Wasser behandelt werden, was zu einer noch schnelleren Korrosion der Kontaktfläche führte.

Zu den o. g. Schwierigkeiten kamen noch zwei weitere Komplikationen aufgrund der Probenbeleuchtung hinzu. Eine elektrochemische Oberflächenreinigung der n-InP-Substrate in der Zelle fand unter einer externen Beleuchtung mittels einer Glühlampe für ca. 2 Minuten statt (vgl. Abschnitt 4.4.1).

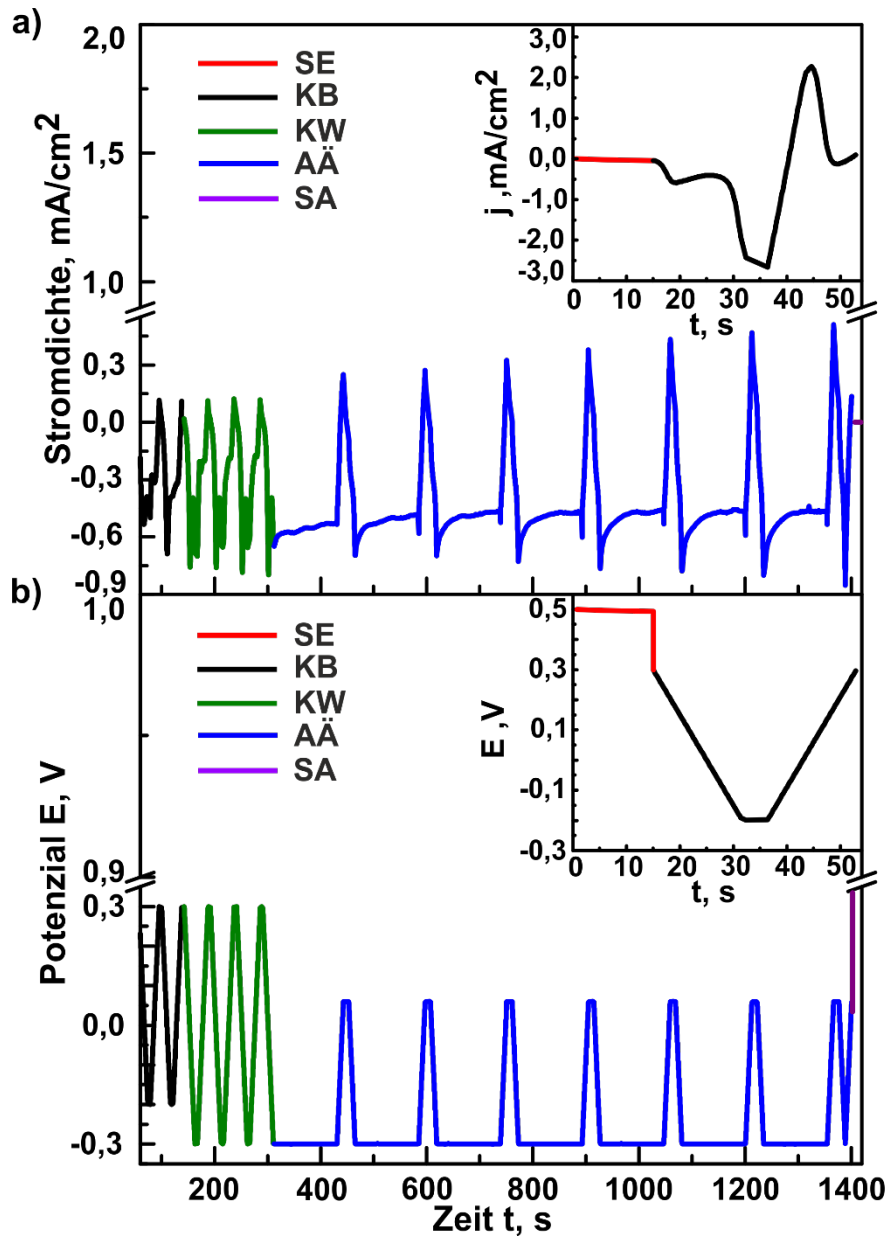


Abbildung 4.13 Repräsentative PbSe-Elektroabscheidungen auf die p-InP-Kristallsubstrate im wässrigen Elektrolyten: a) Amperogramm und b) Voltammogramm der Arbeitselektrode. SE – Substrat-Eintauchen; KB – PbSe-Keimbildung; KW – PbSe-Keimzüchtung; AÄ – PbSe-Abscheiden/Ätzen; SA – Substrat-Herausnehmen; Potenziale sind gegenüber der Ag-AgCl-KCl-sat-Bezugselektrode aufgenommen

Die PbSe-Elektroabscheidung dauerte normalerweise 8-mal länger und erforderte keine Beleuchtung (vgl. Abschnitt 3.2.2 und Abbildung 4.11). Dies bedeutete eine allgemeine Elektrolyterwärmung von 298 K auf bis zu 301 K. Aus diesem Grund betrug die theoretische RedOx-Potenzialverschiebung ca. -1 mV und war vernachlässigbar. Im Gegensatz zu den n-InP-Substraten wurden die p-InP-Substrate über die gesamte Abscheidungsdauer beleuchtet. Das bisher ausreichende stille 100-ml-Wasserbad konnte die Temperatur der elektrochemischen Zelle nicht mehr stabilisieren und die Elektrolyttemperatur erhöhte sich während der Beschichtung der p-InP-Substrate bis auf 313 K. Eine theoretische RedOx-Potenzialverschiebung in diesem Fall betrug ca. -3 mV. Das Abscheidungs-potenzial musste bis ± 5 mV genau geregelt werden und bei solchen Änderungen wurde die ED-Abscheidung

gestört. Eine dynamische Wärmeabnahme mit fließendem Wasser war aus Konstruktionsgründen nicht möglich, stattdessen wurde die Elektrolyttemperatur mit einem stillen 500-ml-Wasserbad stabilisiert. Diese Änderung konnte die Elektrolyterwärmung wieder auf $\Delta T \leq 3 \text{ K}$ beschränken und damit die RedOx-Potenzialverschiebung stabilisieren. Die weiteren Verbesserungen der Zellenbeleuchtung werden im Abschnitt 4.7.2 erläutert. Außerdem führte das inselhafte Wachstum einer fotoaktiven PbSe-Schicht auf einem fotoaktiven p-InP-Substrat unter Beleuchtung zu einer lateral variablen Potenzialinhomogenität auf der InP-Oberfläche, an der das Potenzial zwingend stabilisiert sein musste. Die teilweise mit PbSe beschichtete Substratoberfläche hatte sich durch eine zusätzliche Fotospannung inhomogen ausgewirkt, wodurch in der PbSe-Schicht mehr Blei als stöchiometrisch nötig abgeschieden wurde. Eine lateralaufgelöste Analyse bzw. die darauf basierende Kompensation von zusätzlichen punktuellen Oberflächenladungen war auf der Ebene der Technologieentwicklung nicht möglich. Eine integrale Abbildung dieses Phänomens ist jedoch in der kleinen Grafik der Abbildung 4.13 a zwischen 15 s und 25 s zu sehen. Eine solche komplexe Stromentwicklung aufgrund der relativ einfachen Potentialschwankung (kleinen Grafik der Abbildung 4.13 b) ist auch am Anfang jedes kathodischen Stromimpulses präsent und zieht eine labile chemische Zusammensetzung und eine schlecht wiederholbare Abscheidungsrate bei der Gleichstromelektroabscheidung nach sich. Die Einführung und die Erarbeitung eines komplexen Wechselstrom-Beschichtungsprozesses wurden als eine mögliche Lösung des o. g. Problems herangezogen.

In der Abbildung 4.13 sind Amperogramm (a) und Voltammogramm (b) auf die folgenden Abschnitte verteilt: Eintauchen des Substrats bei einer Potentiometrie mit Nullstrom (rot), erste dreifache zyklische Voltammetrie für die PbSe-Keimbildung (schwarz), zweite dreifache zyklische Voltammetrie für die PbSe-Keimzucht (oliv), siebenfache Schleife aus einer Amperometrie und einer zyklischen Voltammetrie für das PbSe-Abscheiden bzw. Ätzen (blau), Herausnehmen des Substrats bei einer Potentiometrie mit Nullstrom (lila). Bei der Amperometrie wurden die Messdaten mit den Genauigkeiten $\pm 3 \text{ } \mu\text{V}$ für die eingestellten Potenziale und $\pm 4 \text{ nA}$ für den gemessenen Strom erfasst. Die Messgenauigkeit bei der Voltammetrie lag bei den Werten, die oben bereits erwähnt wurden. Auch die anderen Parameter zum Verhalten der p-InP-Substrate im Arbeitselektrolyten waren komplett anderes als bei n-dotierten Elektroden. Zum einen wich das spezifische Nullstrompotenzial in der PbSe-Abscheidung von p-InP aufgrund des Typs der Leitfähigkeit leicht ab. Des Weiteren wiesen die Proben leicht unterschiedliche Flächen auf, wodurch das gemessene Nullstrompotenzial auch von Probe zu Probe unterschiedlich wurde. Im Fall der Abscheidung in der Abbildung 4.13 lag das gemessene Nullpotenzial z. B. bei +0,495 mV. Die Elektrolytzusammensetzung für die PbSe-Elektroabscheidung auf p-InP-Substraten wurde von den Experimenten mit den n-InP-Substraten übernommen (vgl. Abschnitt 4.4.1) und bei jedem Wechsel bzw. bei fraglichen Ereignissen mittels RFA kontrolliert (Abschnitt 3.3.3). Die PbSe-Abscheidungsrate wurde wie bisher mit der Selenreaktionsdynamik bestimmt. Die zusätzlich störende

Fotospannung an den Kristallisationskeimen wurde mit einem wechselhaften Unterpotenzial kompensiert. Nach einer Reihe von fotoelektrochemischen Wechselstromunterpotenzialabscheidungen (AC-UPD) wurde eine Sequenz bestimmt, die zur kontrollierbaren Zusammensetzung der PbSe-Schichten auf p-InP(111)-Substraten führte. Das Amperogramm in Abbildung 4.13 a zeigt, dass eine solche AC-UPD aus drei sequenziellen Schritten besteht: der dreifachen zyklischen Voltammetrie (CV) zur PbSe-Keimbildung, der dreifachen zyklischen Voltammetrie zur PbSe-Keimzüchtung und einer mehrfachen Schleife (aus einer Amperometrie und einer zyklischen Voltammetrie) für eine PbSe-Abscheidung der benötigten Schichtdicke. In der Abbildung 4.13 b ist das entsprechende Voltammogramm abgebildet. Die optimierte Keimbildung beinhaltete drei Scans des Potenzials im Bereich von +0,3 bis -0,2 V mit einer Abtastrate von 3 mV/s und dem Halten des Potenzials für 5 s an jedem Scheitelpunkt (Abbildung 4.13 a und b, schwarze Kurven). Bei der Optimierung dieses Schrittes wurde auf die rechtzeitige Entfernung des Bleiüberschusses in den PbSe-Keimen geachtet. Die zyklische Fotovoltammetrie auf p-InP zeigte ein ähnliches Verhalten (Abbildung 4.13 a und b, Kleinbilder) wie die CV auf n-InP in Abbildung 4.12 a. Dabei wurden die Potenziale jedoch leicht positiver verschoben, sodass das Ende der gewünschten „kathodischen Strom-Platos“ nicht bei -0,36 V sondern bei -0,30 V lag. Auch unter -0,2 V zeigte der Strom immer noch keine Tendenz zur Sättigung. Das Schichtwachstum unter solchen Bedingungen war auf Dauer für die PbSe-Zusammensetzung anfällig. Die optimierte Keimzüchtung wurde auch als eine Voltammetrie im Bereich von +0,3 V bis -0,3 V realisiert (Abbildung 4.13 a und b, grüne Kurven). Die anderen Prozessparameter blieben dabei unverändert. In diesem Schritt wurde das gewünschte Abscheidungspotenzial von -0,30 V in den kathodischen Scheitelpunkten erreicht und der Bleiüberschuss bei den anodischen Scheitelpunkten entfernt. Als ein Prüfkriterium für die günstige Keimbildung wurde hier der unveränderte anodische Maximalstrom angenommen. Die Schichtdickemessung war nach der Keimbildung bereits möglich und betrug bei dem Schritt ca. 8 nm (die PbSe-Schichtstufen in Abbildung 4.20 im Abschnitt 4.5.2). Solche Schichten waren jedoch inselhaft bzw. nicht geschlossen. Die Dauer des nachfolgenden Schrittes definierte die maximale PbSe-Schichtdicke. Die optimierte Abscheidung war eine Sequenz aus den mehrmals wiederholten Amperometrien bei -0,3 V für 120 s und der zyklischen Voltammetrien im Bereich von -0,3 V bis +60 mV mit einer Abtastrate von 3 mV/s und dem Halten des Potenzials an den positiven Scheitelpunkten für 10 s (Abbildung 4.13 a und b, blaue Kurven). Die wachsende Stromamplitude wurde hauptsächlich vom steigenden Bleiabtrag bei jeder Wiederholung verursacht. Der kathodische Strom hatte sich mit jeder Wiederholung verkleinert und gesättigt. Eine Elektroabscheidung im stillen Elektrolyten ist auch im Fall von AC-UPD eine sehr empfindliche Messmethode (vgl. Abschnitte 3.2.2 und 4.4.1), bei der sich die kleinsten Änderungen des Zellenzustands an der Stromkurve widerspiegeln. Eine Sättigung des Strompegels ab ca. 1100 s in Abbildung 4.13 a signalisiert z. B. das Vollschießen der wachsenden polykristallinen PbSe-Schichten. Die Strompeaks im Frequenzbereich zwischen Infraschall und 50-Hz-Hintergrund wiesen auf die lokale

Kleinkristallbildung hin. Aus dem Grund wuchsen die PbSe-Dünnschichten in der besonderen stillen Umgebung: In der Zeit wurden die weiteren Aktivitäten und die Ventilation im Labor angehalten. Dank dieser gesamten Handlungssorgfalt hat sich der UPD-Prozess stabilisiert und wiederholbare und nachvollziehbare Ergebnisse geliefert. Im Fall der Abscheidung in der Abbildung 4.13 betrug die berechnete PbSe-Schichtdicke 334 nm. Der Wert wurde auch nach der Analyse der REM-Aufnahmen mit einer Genauigkeit von ± 15 nm bestätigt, wobei die Abbildung 4.13 jedoch nur ein Beispiel für eine Elektroabscheidung darstellt. Die Wechselstromunterpotenzialabscheidung ermöglichte letztendlich eine Beschichtung der p-InP-Substrate mit PbSe-Schichten, welche ab ca. 200 nm tatsächlich vollständig geschlossen waren und eine reproduzierbare chemische Zusammensetzung von Blei zu Selen mit nahezu 1:1 aufwiesen (vgl. Abschnitt 4.5.2).

4.5 Eigenschaften der InP/PbSe-Heterostrukturen

Im Folgenden werden die Kristallstruktur, die Zusammensetzung, der Bandversatz und die optoelektrischen Eigenschaften von Bleiselenidschichten auf den n- und p-leitenden InP-Substraten im Detail diskutiert.

4.5.1 Struktur und chemische Zusammensetzung der n-InP/PbSe-Strukturen

Unabhängig vom Leitfähigkeitstyp der InP-Substrate wurden bei jedem Versuch mindestens zwei Proben in einem Probensatz mit Bleiselenid beschichtet. Die kristallinen InP-Substrate wurden dabei zusammen bzw. gleichzeitig behandelt. Eine solche Handhabung der Proben hat eine sichere Qualitätskontrolle der PbSe-Schichten an den InP-Substraten ermöglicht. Dabei wurden nach jeder Abscheidung die frisch hergestellten InP/PbSe-Heterostrukturen unmittelbar im Anschluss mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In erster Linie wurden die Struktur sowie die chemische Zusammensetzung der Substratoberfläche und der abgeschiedenen Schicht kontrolliert. Die Abbildung 4.14 a stellt eine repräsentative REM-Aufnahme der bereits bekannten n-InP/PbSe-Heterostruktur dar: Die Herstellung der Probe wurde mit Amperogramm 4.12 b oben erläutert. Die PbSe/Pb-Schichtdicke betrug in dem Fall ca. 400 nm. Die Kleintabelle in Abbildung 4.14 a bildet die chemische Zusammensetzung der Probe im gezeigten Bereich ab. Weitere REM-Aufnahmen von PbSe-Schichten unterschiedlicher Dicken auf den n-InP-Substraten sind in Abbildung 4.14 b und in Abbildung 4.14 c dargestellt. Dabei ist ein Unterschied der polykristallinen PbSe-Schichten auf den n-InP-Substraten deutlich erkennbar. Auf Basis der Analyse von 315 Proben (davon 210 für n-InP und 105 für p-InP-Substrate) wurde festgestellt, dass PbSe-Schichten bis rd. 200 nm inselhaft und ab ca. 300 nm meist vollständig geschlossen sind.

Die ersten UPD-Versuche wurden mit Proben Typ b ausgeführt. Die besonderen Nachteile dieser Probenkonstruktion waren bei jeder REM-Aufnahme deutlich zu erkennen:

- Das Epoxidharz emittierte unter Vakuum auch lange nach dem Aushärten die Kontaminationsrestgase, sodass alle b-Proben bei der EDX-Analyse eine deutliche Präsenz von Kohlenstoff auf der Oberfläche zeigten (Abbildung 4.14 a).

- Die Epoxidharzeinbettung beinhaltete Feinporen, die beim Polieren auf der Oberfläche als Kavernen erschienen (Abbildung 4.15 a). Diese Kavitäten waren schwierig zu reinigen und verursachten die ruinöse Schmutzübertragung zwischen den Prozessschritten bzw. den unterschiedliche Kontaminationen der Probenarbeitsoberfläche.

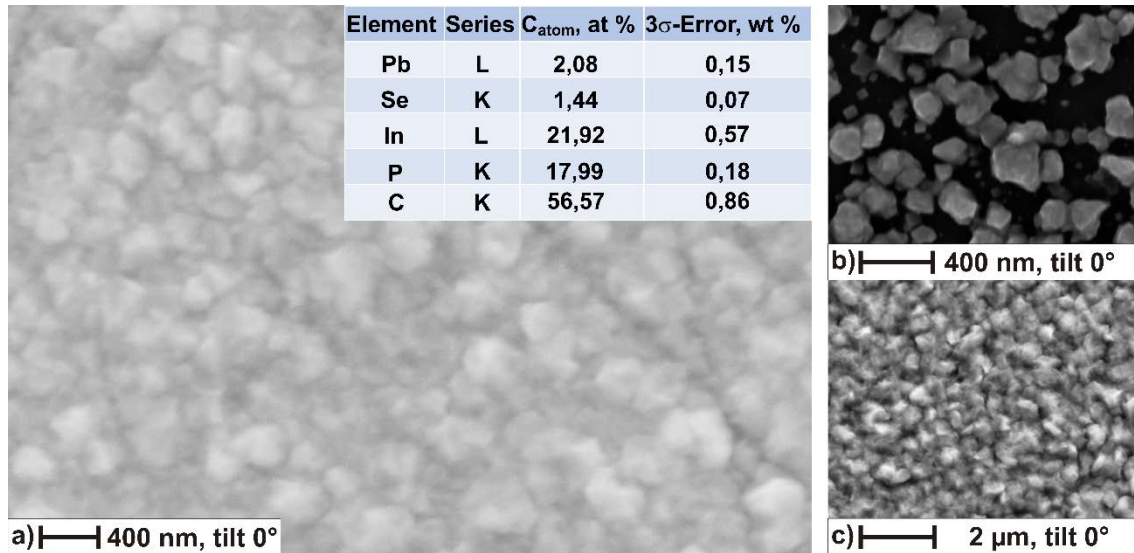


Abbildung 4.14 Repräsentative REM-Aufnahmen der polykristallinen PbSe-Schichten auf den monokristallinen n-InP-Substraten: a) 400 nm PbSe/Pb-Schicht (vgl. Abbildung 4.12 b), b) 41 nm und c) 1410 nm PbSe-Schichten

Aus diesem Grund war es kaum möglich, z. B. die InP-Kleinkristalle vollständig und gleichmäßig bis zum sog. Zustand „epi-ready“ vorzubereiten. Trotzdem wurden auf jedem InP-Substrat die charakteristischen Bereiche gefunden, welche eine klare und saubere Einzelkristallebene hatten und den Prozess der Bleiselenidelektroabscheidung gut repräsentierten. Außerdem hatten die b-Proben einen besonderen Vorteil, denn bei ihnen wurde durch Polieren für das Epoxidharz und die Kristalloberfläche die gleiche Ebenenhöhe erreicht. Diese gemeinsame Probenebene hat das vorübergehende, aber sichere elektrochemische Maskieren der InP-Oberfläche mit einer selbstklebenden Kapton-Folie erleichtert. Die Schichtgrenze nach der Entfernung der Kapton-Folie war meistens klar und scharf (Abbildung 4.15 b), die Substratoberfläche zeigte sowohl bei der EDX- als auch bei der EBSD-Analyse keine Kleberreste. Außerdem hatte das Epoxidharz einen sicheren Korrosionsschutz des ohmschen InP-Rückkontakts gewährleistet. Diese Vorteile spielten eine große Rolle in der Prozessentwicklung (vgl. Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2), denn an den Schichtgrenzen wurde so die Schichtdicke mittels REM-Kippaufnahmen reproduzierbar gemessen und stimmte mit den Berechnungen auf Basis der übertragenen Ladung nach Faraday gut überein. Die Schichtdickenberechnung aufgrund des faradayschen Gesetzes benötigte die Ermittlung der mit PbSe beschichteten Substratoberfläche und der bei der PbSe-Abscheidung übertragenen Ladung. Im Fall der InP/PbSe-Heterostruktur in der Abbildung 4.15 a betragen die Fläche von 2,61 mm² und die übertragene Ladung 27,89-mC. Die Literaturdaten (z. B. Produktdatenblatt der Sigma-Aldrich Chemie GmbH) geben für PbSe eine molare Masse von 286,16 g/mol und eine Dichte von

8,1 g/cm³ an. Eine Reduktion von Bleiselenidedukten benötigt laut der Halbgleichung 4.12 sechs Elektronen. Daraus lässt sich eine theoretische PbSe-Schichtdicke von 651 nm berechnen.

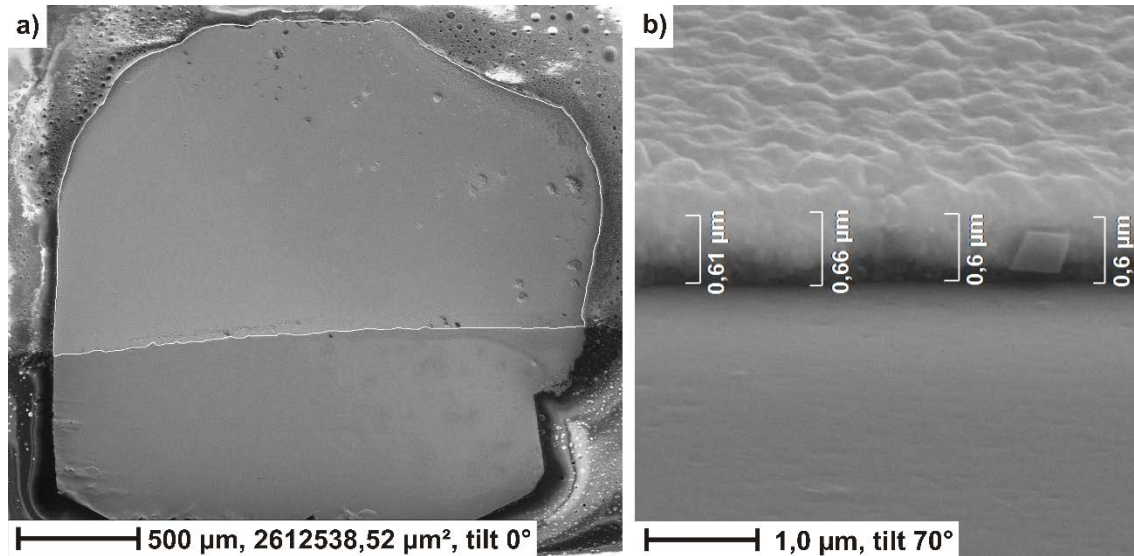


Abbildung 4.15 Beispiel einer quasimanuellen Vermessung der PbSe-Schichten unter REM: a) Draufsicht bei der Ermittlung der beschichteten InP-Kristallfläche; b) Kippansicht bei der Bestimmung der Schichtdicke auf derselben Probe

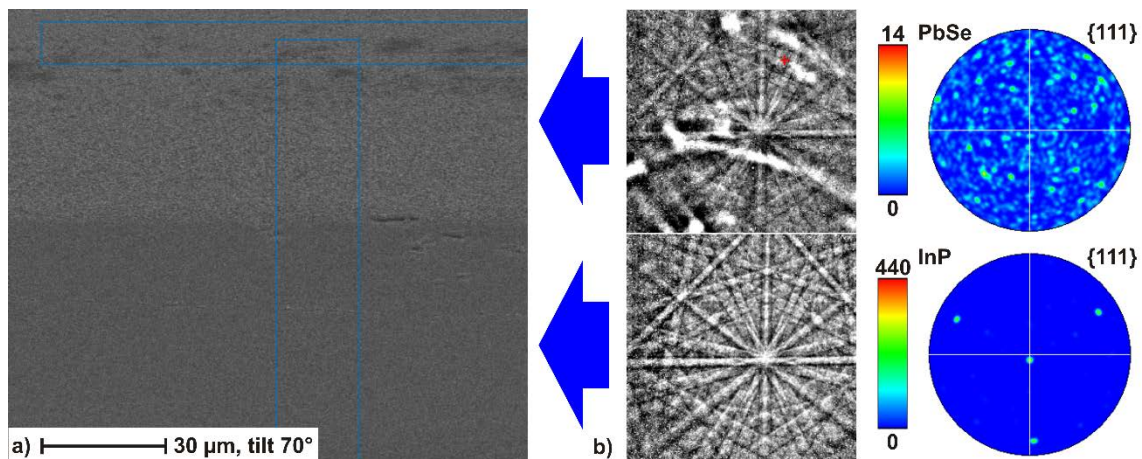


Abbildung 4.16 Repräsentative Zusammenfassung von EBSD-Analyse einer n-InP/PbSe-Heterostruktur, wobei der Analysebereich blau markiert ist: a) Schrägansicht auf die PbSe-Schichtgrenze am n-InP-Substrat; b) Beugungsmuster (sog. Kikuchi-Linien) und integrierte Polfiguren (hier: {111}-Projektion) für PbSe-Schicht und für InP-Substrat

Die bei der 70°-Schrägansicht gemessene mittlere Projektion der Schichtkanten betrug im Fall der Abbildung 4.15 b 624 nm. Die tatsächliche PbSe-Schichtdicke wurde mittels der Höhenformel (Sinussatz) berechnet und lag bei 664 nm. Die beiden Werte stimmten relativ gut überein, daher wurden diese Berechnungen für die geplanten PbSe-Schichtdicken bei den weiteren Abscheidungen angewandt. Die Probenneigung von 70° unter dem REM war jedoch hauptsächlich für die Analyse der kristallinen Struktur der Proben von Bedeutung [89]. Zu Beginn der regulären EBSD-Messungen gab es

jedoch Zweifel an dem von der Froment-Gruppe angegebenen heteroepitaxialen PbSe-Schichtwachstum auf den InP-Substraten [79]. Der Kristallgitterunterschied zwischen InP und PbSe beträgt 4,24 %. Unter einer derartigen Bedingung war das heteroepitaktische Schichtwachstum zunächst fraglich und wurde nach der experimentellen Prüfung nur bedingt bestätigt. Im Fall der n-InP/PbSe-Heterostrukturen war die ausgeprägte (111)-Orientierung von n-dotierten InP-Substraten immer deutlich erkennbar (Abbildung 4.16: 1286 aus den 5244 Messpunkten). Die nackte monokristalline Substratoberfläche wurde als Referenz für die Systemeinstellungen vor jeder EBSD-Messung genutzt. Das charakteristische polykristalline Muster der PbSe-Schichten auf den n-InP-Substraten im Schichtdickenbereich von ca. 40 nm bis ca. 1,5 μm war jederzeit gut erkennbar. In der Abbildung 4.16 entsprechen die 427 von insgesamt 4190 Messpunkten dem polykristallinen Bleiselenid (der Rest entspricht dem InP).

4.5.2 Struktur und chemische Zusammensetzung der p-InP/PbSe-Strukturen

Die mit AC-UPD-Verfahren abgeschiedenen PbSe-Schichten zeigten auf den p-InP(111)-Substraten optisch eine matt-glänzende anthrazitfarbige Oberfläche und waren auf der schwarzspiegelnden InP-Oberfläche gut erkennbar. Nach dem Einarbeiten des Abscheidungsprozesses wiesen diese Schichten eine gut wiederholbare, vorher berechenbare Schichtdicke bzw. nahezu stöchiometrische Zusammensetzung auf. In der Einarbeitungszeit der fotoelektrochemischen Elektroabscheidung wurden auch das erste Mal die Proben „Typ c“ eingeführt. Die REM-Aufnahmen in der Abbildung 4.17 entsprechen einer PbSe-Schicht, die mittels AC-UPD an einem c-Substrat (Amperogramm in Abbildung 4.15 b) hergestellt wurde. Bei der EDX-Analyse dieser Proben (Kleintabelle in Abbildung 4.17 a) lag die Kohlenstoffkontamination unter der Empfindlichkeitsgrenze der Messanlage. Dieses Ereignis zeichnete sich wiederholbar bei der Analyse aller Typ-c-Proben (Abbildung 3.1) ab und kann als ein deutlicher Vorteil für diese Probenkonstruktion gewertet werden. Die PbSe-Schichtdicke wurde wie zuvor nach den faradayschen Gesetzen berechnet und im Fall der Probe in Abbildung 4.15 bzw. 4.19 ergab diese einen Wert von 334 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der gemessenen Dicke von 320 nm nach der Umrechnung der REM-Kippaufnahmen überein. In Abbildung 4.17 a sind einzelne Stellen der PbSe-Schicht heller als die relativ dunkle Umgebung abgebildet. Dies geschieht normalerweise an den chemisch homogenen, aber geometrisch rauen Oberflächen aufgrund der stärkeren Beladung von „Schicht-Gipfelstellen“. Auch in dem Fall waren die einzelnen PbSe-Großkristalle ca. 1,5-mal höher als die mittlere Schichtdicke in Umgebung, daher erschienen sie bei den SE_2 -Aufnahmen heller (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Die Prozesse der PbSe-Keimbildung und des Keimwachstums verlaufen bei der Elektroabscheidung der dünnen Schichten kontinuierlich bis zur letzten freien Stelle auf dem InP-Substrat. Dieses Erkenntnis basiert sich auf der Analyse von über 100 REM-Untersuchungen der mit AC-UPD hergestell-

ten Proben. Bei jeder REM-Aufnahme waren sowohl die PbSe-Kristalle als auch die PbSe-Keime innerhalb einer Schicht gut erkennbar (Abbildung 4.17 a). Nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass die PbSe-Schichten auf den p-InP- wie auf den n-InP/PbSe-Proben einerseits zu einem polykristallinen Wachstum tendieren. Andererseits war ihre kristalline Struktur unerwartet geordneter als bei den n-InP-Substraten (Abbildungen 4.18 b und c), obwohl die Oberflächenorientierung und die Vorbereitung der n-InP- und der p-InP-Substrate gleich waren. Bis jetzt wurde nicht herausgefunden, welche der Prozessänderungen aus Abschnitt 4.4.2 dazu geführt hatten, dass die PbSe-Schichten auf p-InP-Substraten letztendlich „stark texturiert“ anstatt „vollständig polykristallin“ wurden. Die besonders dünnen inselhaften Schichten zeigten jedoch tatsächlich eine monokristalline Struktur.

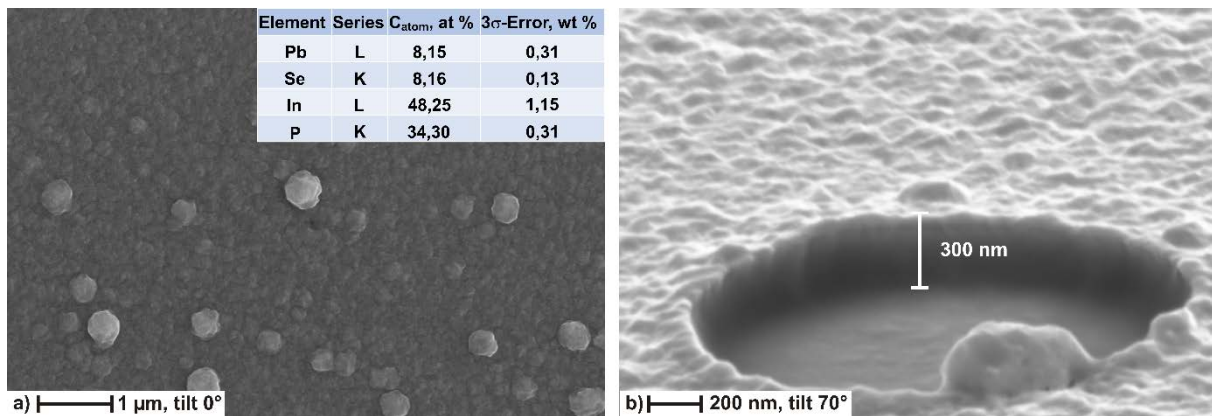


Abbildung 4.17 Repräsentative REM-Aufnahmen einer PbSe-Schicht am p-InP(111)-Substrat, wobei die PbSe-Schicht dem AC-UPD-Amperogramm in Abbildung 4.13 a entspricht: a) Draufsicht auf den EDX-Analysebereich; b) Kippaufnahme einer Schichtkante für die Schichtdickenkontrolle, wobei diese runde Öffnung am Platz eines rein zufälligen Gasbläschen in der Probenmitte entstand

Charakteristisch ist die EBSD-Analyse an der Probenstelle in Abbildung 4.18 a. Hier zeigt sich statt einer epitaktischen [75] eine stark texturierte PbSe-Inselschicht auf dem InP(111)-Substrat (Abbildung 4.18 b). Dabei wurden dem Bleiselenid 469 und dem Indiumphosphid 9380 von insgesamt 10763 Messpunkten zugeordnet. Ähnliche Polfiguren wurden auch an den anderen extrem dünnen PbSe-Schichten bis ca. 10 nm registriert. Die einzelnen PbSe-Kristalle innerhalb solcher dünnen Schichten zeigten hauptsächlich die (100)-Orientierung. Aufgrund dieser Beobachtungen sind die Aussagen von Froment et al. [75, 79, 85] über eine erfolgreiche Heteroepitaxie des PbSe auf InP(111)-Substraten vermutlich nur für die nanometerdünnen Schichten zutreffend. Die Polfiguren in der Abbildung 4.18 c präsentieren einen anderen Extremfall. Dem PbSe wurden 991 und dem InP 612 wurden von insgesamt 2527 Messpunkten zugeordnet. Dabei entspannten sich die eingebauten mechanischen Zugspannungen in den PbSe-Schichten im Bereich von rd. 40 bis 80 nm und die Schichten änderten sich von einer monokristallinen zu einer stark texturierten Struktur. Ab ungefähr 300 nm wurden die PbSe-Schichten auch auf den p-InP-Substraten vollständig geschlossen und zeigten dabei eine polykristalline Struktur.

Die Wechselstromabscheidung zeigte die besonderen Vorteile bei der Herstellung der o. g. extrem dünnen PbSe-Schichten. Auf der REM-Kippaufnahme in Abbildung 4.18 a sind die Schichtstufen zu

sehen, die auf eine ähnliche Keimbildungssequenz wie in Abbildung 4.15 zurückgehen. Die mit dem REM gemessene mittlere Schichtdicke betrug im Fall der Probe in Abbildung 4.18 a 29,26 nm. Wie bei der üblichen REM-Schichtkantenvermessung wurden normalerweise drei bis sieben Messwerte pro Kippaufnahme aufgenommen, für die Probe in der Abbildung 4.18 a wurden extra viermal mehr Kippaufnahmen angefertigt. Dies ergab insgesamt mindestens neun unabhängige Werte an den unterschiedlichen Stellen, die dann bei der Berechnung gemittelt wurden. Die Berechnungen auf Basis der faradayschen Gesetze im Fall der zum Teil beschichteten Proben waren aber im Gegenteil weniger genau, weil die theoretische Schichtdicke über die ganze Substratapertur integral berechnet wurde.

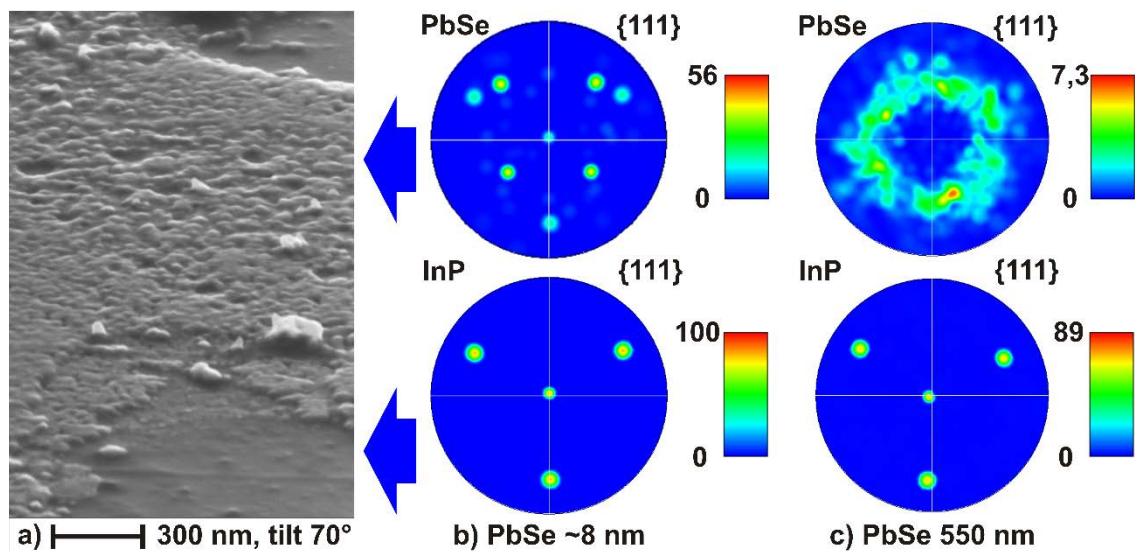


Abbildung 4.18 Vergleich der kristallinen Struktur von PbSe-Schichten unterschiedlicher Dicke: a) REM-Aufnahme des Analysebereiches einer extrem dünnen PbSe-Schicht am p-InP(111)-Substrat, b) Polfiguren nach EBSD-Analyse des Probenbereiches, c) Polfiguren einer 550 nm dickeren PbSe-Schicht auf einem anderen p-InP(111)-Substrat

Im Fall der Probe aus Abbildung 4.18 a betrug sie 19,29 nm und wich damit um ein Drittel von den experimentellen Werten ab. Da die analysierte Schicht mehrere Öffnungen bzw. noch nicht beschichtete Orte aufwies und an verschiedenen Stellen unterschiedlich dick war, sollte die tatsächliche Schichtdicke zwischen 19,29 nm und 29,26 nm liegen. Die PbSe-Schicht in der Abbildung 4.18 a zeigt drei Kristallschichtstufen. Durch Mittelung zweier Schichtdickewerte ergibt sich für eine der drei einzelnen PbSe-Stufen eine mittlere Höhe von ca. 8 nm. Diese Überlegung wurde der Vorbereitung der PbSe-Abscheidungen für die XPS-Messung zugrunde gelegt, da ihre Informationstiefe normalerweise zwischen 0 Å und 200 Å liegt.

4.5.3 Bandversatz am InP/PbSe-Heteroübergang

Ein entscheidender Schritt in der Untersuchung der InP/PbSe-Heteroübergänge war die Bestimmung der Bänderanordnung an der Halbleitergrenze. Obwohl die Grundmethode für die elektrochemische Abscheidung von PbSe-Dünnschichten auf InP-Substraten aus der Literatur [75, 79] übernommen wurde, blieb die Bandposition in dem System zunächst unbestimmt. Die XPS-Probensätze wurden

ähnlich wie bei der PbSe/ZnO-Analyse (vgl. Kapitel 4.3) vorbereitet. Die Probengruppen wurden im EAH-Labor gefertigt und zum XPS-Messlabor transportiert. Die XPS-Messungen an den InP/PbSe-Proben verliefen ex situ bei Innovent Jena e. V. bzw. bei ZNM Ilmenau. Die Datenauswertung erfolgte wie bei den PbSe/ZnO-Heterostrukturen wieder an der EAH Jena.

Die XPS-Analyse der Heteroübergänge zwischen Blei, Indiumphosphid, Zinktellurid und Zinkoxid verlief jedoch in einer anderen Reihenfolge, als dies in der vorliegenden Arbeit präsentiert wird. Zunächst wurden die n-InP/PbSe-, dann die p-InP/PbSe-, die p-ZnTe/PbSe- und abschließend die PbSe/ZnO-Heterostrukturen (vgl. Abschnitt 4.2) vermessen. Eine sorgfältige Pflege der lokalen Datenbank an der EAH-Jena ermöglichte letztendlich eine flexible Auswertung der gesammelten XPS-Daten. Der erste Teil der Analyse wurde mittels MS Excel und die weiteren Teile wurden hauptsächlich in Unifit 2013 ausgeführt. Die in Unifit gewonnenen Daten wurden dann durch unterschiedliche Interpretationen der ausgewählten Energiezustände (z. B. lineare und parabolische Approximation der Valenzbandkante) und weitere experimentelle Anträge in der lokalen Datenbank ständig präzisiert. Die dabei gesammelten Messwerte wurden aus diesem Grund nicht nur durch die unterschiedlichen Probensätze, sondern auch durch diverse XPS-Anlagen und verschiedene Analysemethoden gemittelt.

Die meisten n-InP/PbSe- und p-InP/PbSe-Probensätze wurden bei der Firma Innovent Jena e. V. mittels XPS-Anlage „Theta Probe“ (Thermo VG Scientific) vermessen. Diese XPS-Anlage wurde mit einer monochromatischen 100-W-Röntgenquelle (Al $K_{\alpha 1,2}$) ausgestattet und konnte eine Messfläche von $400 \mu\text{m}^2$ untersuchen. Die anderen für diese XPS-Untersuchungen verwendeten Anlagen verfügten über ähnliche Röntgenquellen. Alle XPS-Anlagen arbeiteten mit den sehr sanften Anregungsstrahlungen an der Probenebene, da der Anteil von ca. 10 % ihrer ursprünglichen Röntgenquellenleistung nicht überschritten wurde. Aus dem Grund konnten sowohl die Substrate als auch die Schichtstrukturen nach den zerstörungsfreien XPS-Messungen weiter prozessiert werden. Für die Aufnahme der Übersichtsspektren (Abbildung 4.19) wurde der Analysator im konstanten Energiemodus mit einem sog. integrierten Winkel und einer Passenergie von 150 eV betrieben. Die Detailspektren wurden abweichend mit einer Passenergie von 75 eV aufgenommen. Die Proben jedes XPS-Probensatzes wurden immer gleichzeitig in die XPS-Anlage geladen und sequenziell unmittelbar nacheinander vermessen. Die berechnete Schichtdicke der n-InP/PbSe-Proben betrug 70 nm und ist damit wesentlich dicker als die XPS-Informationstiefe ($\leq 10 \text{ nm}$), aber die Schicht (Abbildung 4.14 b) verfügte über eine ausgeprägte Inselstruktur bzw. bestand aus einzelnen PbSe-Kristallen. Daher wurde angenommen, dass in einem Messfleck sowohl die PbSe-Kristalle unterschiedlicher Größe ($0 \text{ nm} < d_{\text{Schicht}} < 70 \text{ nm}$) als auch das nackte n-InP-Substrat gemessen wurden. Dies erklärt im Fall der n-InP/PbSe-Heterostruktur eine gemeinsame Emission der Fotoelektronen aus dem InP-Substrat und der PbSe-Schicht bei einer Messung. Während der XPS-Analyse an den p-InP/PbSe-Heterostrukturen war die UPD-Technologie bereits ausreichend ausgereift, um die XPS-Proben mit rd. 8 nm dünnen PbSe-Schichten vorzubereiten.

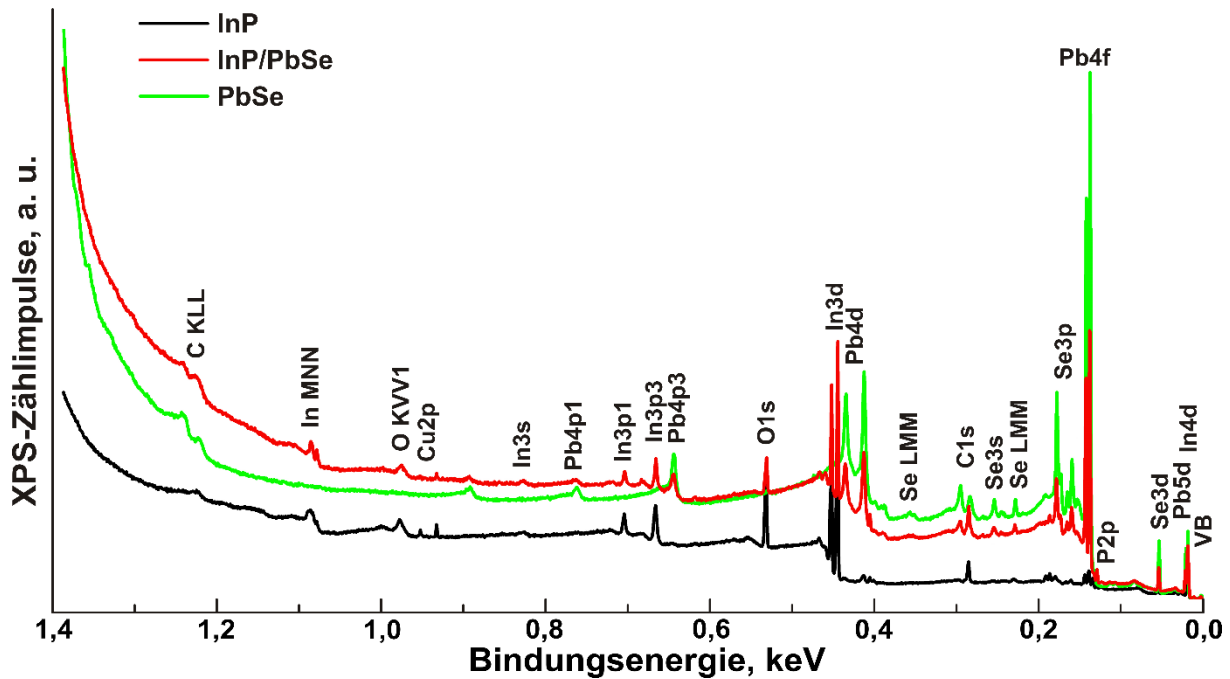


Abbildung 4.19 Die XPS-Übersichtsspektren eines PbSe(100)-Monokristalls (grün), eines n-InP(100)- Monokristalls (schwarz) und einer n-InP/PbSe-Heterostruktur (rot)

Die Messungen auf p-InP/PbSe-Heterostrukturen hatten jedoch die bei den n-InP/PbSe-Proben erhaltenen Bänderpositionen bestätigt. Des Weiteren erhöhte sich mit jeder Messung die Genauigkeit zur Bestimmung des Bandversatzes (vgl. Abschnitt 4.7.3). Die Präsenz von C1s- und O1s-Peaks in Abbildung 4.19 beweist eine leichte Kontamination der ex situ zur XPS-Anlage transportierten Proben. Diese Kontamination war bei allen InP/PbSe-Proben vorhanden. Außerdem ist sowohl auf den InP- und als auch auf den InP/PbSe-Oberflächen die Cu2p-Linie erkennbar. Diese Kontamination wurde höchstwahrscheinlich bei der manuellen Probenmontage für die XPS-Messung eingebracht. Für eine Bestimmung des Valenzbandversatzes an der InP/PbSe-Heterogrenzfläche wurden die Hauptpeaks von mindestens zwei Energiedoubletten der Elektronenrumpfniveaus (eng. core level energy; Abbildung 4.20, In3d_{5/2}- und Pb4f_{7/2}-Peak) in den beiden Referenzhalbleitern genutzt. In der Abbildung 4.20 sind die genutzten XPS-Doubletten der einzelnen Halbleiter schwarz für InP(111), blau für PbSe(100) und rot für eine InP/PbSe-Heterostruktur markiert.

Die kleine Grafik in Abbildung 4.20 zeigt die Zusammenfassung des Valenzbänderversatzes in den einzelnen Halbleitern für InP(111) und PbSe(100). Die Core-Level-Peaks wurden anhand der öffentlichen NIST-Referenzdaten in den aufgenommenen XPS-Messdaten erkannt. Der Abstand zwischen den Peaks in den jeweiligen Doubletten wurde als eine zusätzliche Prüfung der Spektrallinienerkennung verwendet. Für die Pb4f-Doublette betrug dieser Wert 4,9 eV und für In3d ergaben sich 7,5 eV. Die Valenzbandkantenposition in den einzelnen n-InP- und i-PbSe-Proben wurde zunächst mit der linearen Extrapolation des Bandrandbereichs abgeschätzt.

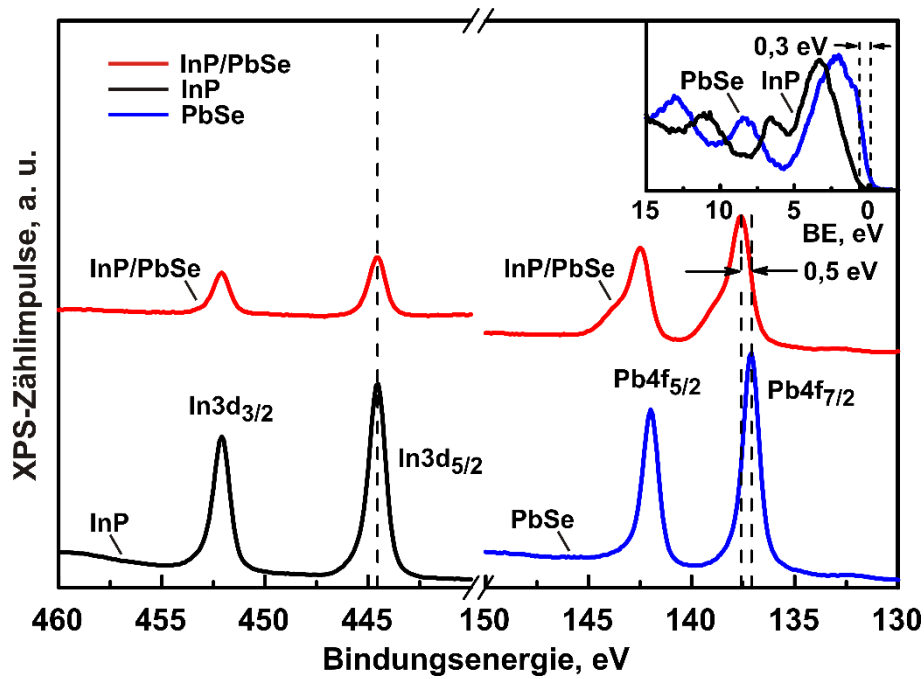


Abbildung 4.20 Gemittelte Bindungsenergiespektren eines InP(111)-Monokristalls (schwarz), eines PbSe(100)-Monokristalls (blau) und einer InP(111)/PbSe(100)-Heterostruktur (rot) [51]

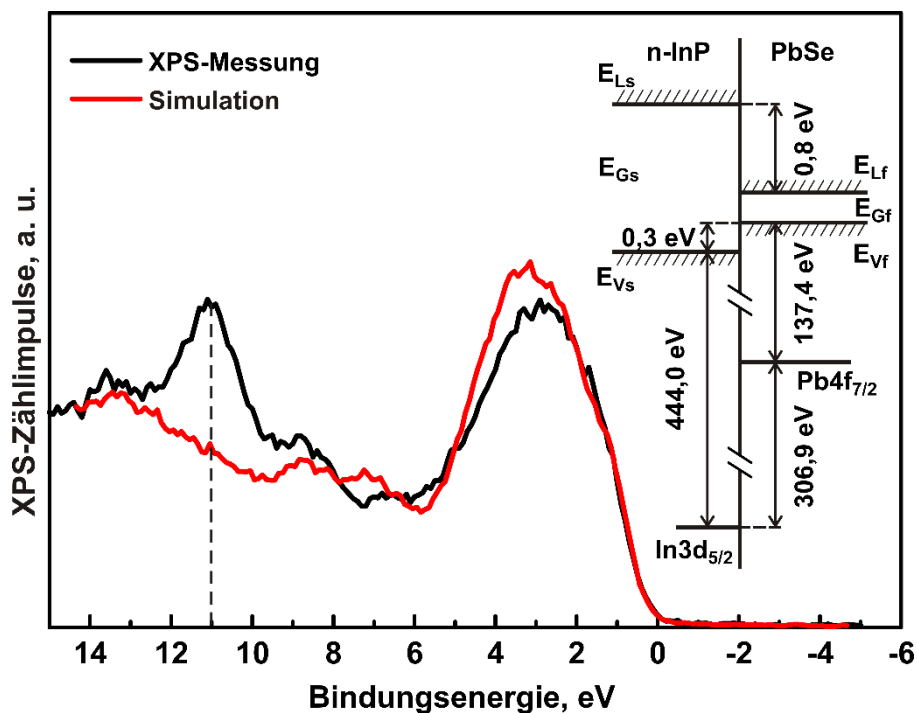


Abbildung 4.21 Gemittelte Bindungsenergiespektren in der Nähe der Valenzbandkante der InP/PbSe-Heterostrukturen: experimentelles Spektrum (schwarz); Linearkombination aus den VB-Spektren der einzelnen InP(111)- und PbSe(100)-Kristalle (rot). Kleingrafik rechts: resultierende Bandausrichtung in den InP/PbSe-Heterostrukturen [51]

Dafür wurde ein Bandversatz zwischen zwei einzelnen Halbleitern nach der Anderson-Regel [119] beurteilt. Die Anderson-Methode nutzt eine transitive Vorstellung der Position von Leitungsbändern

in Halbleitern vor und nach dem Heterokontakt aus. Als gemeinsamer Ursprung wird in dieser Methode die Elektronenergie im Vakuum angenommen. Laut der Anderson-Regel muss ein Unterschied zwischen Elektronenaffinitäten der zwei Halbleiter auch den Leitungsbandversatz am Heteroübergang abbilden. Falls die Elektronenaffinität des polykristallinen Bleiselenids 4,21 eV [123, 124] und des monokristallinen InP(100) 4,46 eV [125] betragen, muss ein Leitungsbandversatz von 0,25 eV auch in der InP/PbSe-Heterostruktur existieren. Bereits in den 1990er-Jahren wurde jedoch eine kritische Ungenauigkeit der Anderson-Methode postuliert und experimentell bestätigt [126], demnach existiert in den Heterostrukturen eine Nicht-Transitivität des Bandversatzes. Anhand der eigenen XPS-Messdaten wurden auch die Valenzbandabstände der $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{Pb}4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus in den einzelnen Halbleitern berechnet. Der Vergleich mit den XPS-Daten der PbSe-Dünnschicht ergab einen Versatz von 0,5 eV der Pb4f-Dublette in den Dünnschichtproben (Abbildung 4.21). Aus diesem Grund wurde die Position der Valenzbandkante in der PbSe-Schicht diesen Wert entsprechend korrigiert und der Valenzbandversatz mit dem Kraut-Verfahren [120] berechnet. Als Ergebnis wurde ein Valenzbandversatz von 0,3 eV ermittelt. Daraus wurde eine Bandausrichtung vom Typ I (vgl. Abschnitt 3.3.2) in der ganzen n-InP/PbSe-Heterostruktur angenommen. Diese Annahme wurde mittels einer Summierung der gewichteten und verschobenen Valenzbandspektren der Referenzhalbleiter geprüft. Die InP- und PbSe-Spektren wurden dabei einem Verhältnisses von InP:PbSe = 5:6 entsprechend gewichtet und die Valenzbandkantenverschiebung betrug 0,5 eV. Das damit synthetisierte Spektrum wurde abschließend mit dem experimentellen VB-Spektrum der Heterostruktur verglichen. Das Ergebnis ist als rotes Spektrum in der Abbildung 4.21 grafisch dargestellt. Dabei bezeichnen in der resultierenden Bandausrichtung E_{Cs} und E_{Cf} die Leitungsbandkanten und E_{Gs} und E_{Gf} die Bandlücken von Substrat (s) und Schicht (f). Die Valenzbandkanten E_{Vs} und E_{Vf} beider Spektren in der Abbildung 4.21 fallen zusammen. Auch der Verlauf beider Spektren ist relativ ähnlich. Die Ausnahme in Form einer Spitze bei 11 eV tritt nur in der PbSe-Dünnschicht auf und kann mindesten durch die vier folgenden Phänomene verursacht werden:

1. Eine PbSe-Dünnschicht enthält eine zufällige Orientierung der Polykristalle.
2. InP-Substrat und PbSe-Dünnschicht wirken chemisch und/oder mechanisch, insbesondere an der Schichtgrenze zusammen.
3. Die Schichtzusammensetzung weicht aufgrund der zusätzlichen Komponenten, welche z. B. in der Pb4f-Dublette (Abbildung 4.20) vermutet wurden, ab.
4. Die Quantengrößeneffekte in den PbSe-Keimkristallen können innerhalb der PbSe-Dünnschichten nicht mehr vernachlässigt werden (Abbildungen 4.14 b und 4.18 a).

Der Leitungsbandversatz folgte dann aus der Valenzbandanordnung und den bekannten Bandlücken in InP und PbSe. Diese Berechnung ergab einen Wert von 0,8 eV in der InP/PbSe-Heterostruktur. Somit lieferte die XPS-Analyse nach Kraut einen anderen Leitungsbandversatz ($\Delta E_L^{\text{Kraut}} = 0,8 \text{ eV}$) im Vergleich mit dem Wert nach der Anderson-Methode ($\Delta E_L^{\text{Anderson}} = 0,25 \text{ eV}$). In der rechten Kleingrafik

in der Abbildung 4.21 ist die resultierende Bandausrichtung (Typ I) mit einem Valenzbandversatz von 0,3 eV in der InP/PbSe-Heterostruktur dargestellt. Eine solche Kontradiktion hat eine unabhängige Prüfung notwendig gemacht, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

4.5.4 Kennlinien von InP/PbSe-Heterostrukturen

Der Bandversatz an der InP/PbSe-Grenzfläche als eine Energiebarriere für die Fotoelektronen kann auch anhand der IV -Kennlinie abgeschätzt werden und die oben genannte aufgetretene Zweideutigkeit auflösen. Eine Grenzfläche zwischen schmalbandigem PbSe und relativ breitbandigem InP darf unter Umständen als Schottky-Kontakt betrachtet werden. In diesem Fall bildet der Leitungsbandversatz die Höhe der Schottky-Barrieren ab. In den Metall-Halbleiter-Heterostrukturen kann dieser Parameter aus dem thermionischen Emissionsstrom [128] abgeleitet werden. Eine zuverlässige Aufnahme der optoelektrischen IV -Kennlinien erfordert gute ohmsche Kontakte sowohl zum InP-Substrat als auch zur PbSe-Schicht. Ein Kontaktwiderstand von 50 m Ω (vgl. Abschnitt 3.1) zu den InP-Substraten wurde als ausreichend niedrig angenommen. Die PbSe-Schichtoberfläche wurde speziell für eine Kontaktierung mit einer superdünnen Bleischicht veredelt (vgl. Abschnitt 4.2). Eine Abnahme von Strom oder Spannung aus der Absorberschicht wurde mit einer gefederten Bleispitze realisiert. Ein relativ großer lateraler Widerstand der PbSe-Dünnschicht kann aber nicht vermieden werden, daher wurde bei allen Kennlinienaufnahmen die sogenannte SUNS- V_{OC} - bzw. SUNS- I_{SC} -Konfiguration angewandt (vgl. Abschnitt 3.4.3). Bei einer klassischen IV -Aufnahme wird dem Ersatzschaltbild der idealisierten Solarzelle entsprechend der äußere Fotostrom durch den Serienwiderstand R_s fließen (Abbildung 4.22, Schaltbild). Dabei bleibt der Spannungsabfall am Parallelwiderstand unbekannt. In der SUNS- V_{OC} -Methode ist jedoch der intern generierte Fotostrom aufgrund der vorliegenden Intensität der kontrollierten äußeren Beleuchtung bekannt. Ein Fluss der Fotoelektronen hat im Idealfall die gleiche Rate wie der Photonenfluss durch die Referenzfotodiode. Die gemessene Lichtintensität repräsentiert dabei den Fotostrom innerhalb der Zelle, der aufgrund dessen den Namen „Lichtstrahl-Strom“ (eng. beam current) trägt. Im Leerlaufbetrieb ist der Spannungsabfall an den Dioden D_1 , D_2 gleich der Spannung an den Probenkontakten (Abbildung 4.22). Die Leerlauffotospannung wurde an der Probe mit einem Digitalvoltmeter zwischen gefederter Bleispitze an der PbSe-Schicht und ohmschem Kontakt zum InP-Substrat aufgenommen. Als Lichtquelle wurde eine 405-nm-Laserdiode verwendet, deren Lichtintensität mit einer früher charakterisierten Siliziumfotodiode (BPW34) gemessen wurde. Die Steigung des linearen Teils der IV -Kennlinie in Abbildung 4.22 entspricht einem Idealitätsfaktor von $n = 1,05$. Aus der Extrapolation der Kennlinie aus dem Bereich bis zum Achsenabschnitt bei der Nullspannung (rote Linie) resultiert ein Sättigungssperrstrom von $I_{0, sat} = 132 \mu A$. In dem Experiment wurde angenommen, dass der Fotostrom in Durchlassrichtung aufgrund der thermionischen Emission gebildet wurde und die Leerlauffotospannung proportional zur Höhe der Leitungsbandbarriere ist (kleine Grafik in Abbildung 4.22). Die mit PbSe beschichtete Probenfläche A wurde mittels einer REM-Aufnahme kalkuliert.

Die Barrierenhöhe wurde ähnlich dem Leitungsbandversatz in der Heterostruktur angenommen. Unter Voraussetzung der Richardson-Konstante für Indiumphosphid von $A^* = 9,3 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [56] bei Raumtemperatur T kann auch die Höhe der Schottky-Barriere berechnet werden:

$$\Delta E_L \approx \Delta E_B = \frac{-k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{0,sat}}{A A^* T^2} \right) \quad (4.13)$$

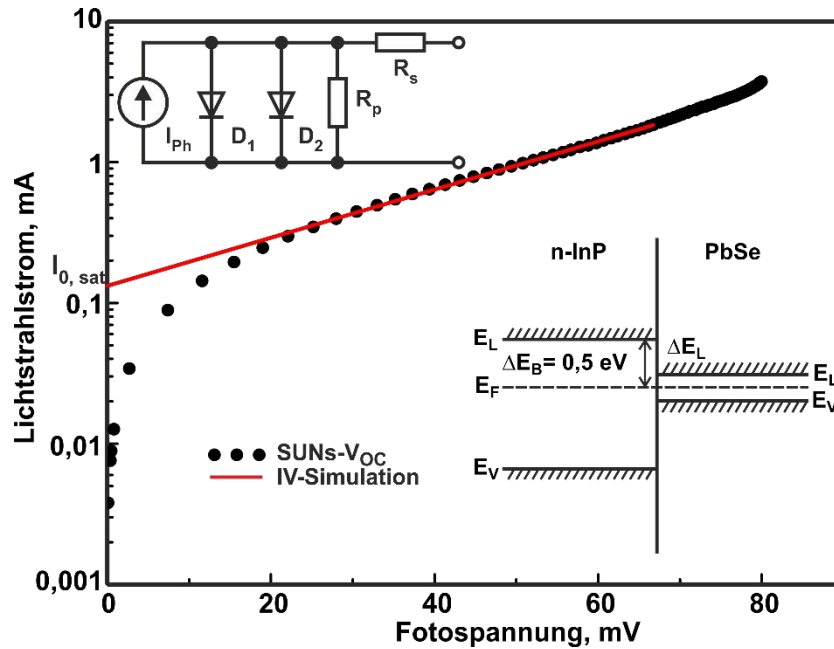


Abbildung 4.22 Gemittelte SUNs-VOC-Aufnahme (schwarze Punkte) und eine Extrapolation seines linearen Bereichs bis zur Nullspannung der n-InP/PbSe-Heterostruktur (rote Linie). Einsätze: Zweioden-ersatzschaltung der Probe (oben) und aus der Extrapolation resultierendes Banddiagramm (unten) [51]

Hier sind k_B die Boltzmann-Konstante und q die Elementarladung. Die Schottky-Barrierenhöhe in der n-InP/PbSe-Heterostruktur beträgt somit $\Delta E_B = 0,5 \text{ eV}$ und soll etwa gleich dem Versatz des Leitungsbandes ΔE_L sein. Da die eigene Ladungsträgerkonzentration im PbSe $C_i(323 \text{ K}) = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [52] beträgt, wurde auch die PbSe-Dünnschicht unter Raumtemperatur als intrinsisch leitend angenommen. Dies bedeutet eine mittlere Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke des Bleiselenids. Das Fermi-niveau in Indiumphosphid wurde aus der Majoritätsladungsträgerkonzentration von $0,1 \text{ eV}$ unterhalb der Leitungsbandkante abgeschätzt, sodass sich ein Leitungsbandversatz von rd. $0,4 \text{ eV}$ ergab. Dieser berechnete Bandversatz widerspricht sowohl dem Ergebnis auf Basis der Anderson-Regel als auch demjenigen nach dem Kraut-Verfahren. Somit führen die drei Methoden zu drei verschiedenen Bandanordnungen am n-InP/PbSe-Heteroübergang: mittels Anderson-Regel $\Delta E_L = 0,25 \text{ eV}$ und $\Delta E_V = 0,8 \text{ eV}$, laut SUNs- V_{OC} -Messung $\Delta E_L = 0,35 \text{ eV}$ und $\Delta E_V = 0,7 \text{ eV}$ und bei der Analyse mit dem Kraut-Verfahren $\Delta E_L = 0,8 \text{ eV}$ und $\Delta E_V = 0,3 \text{ eV}$.

Zu den Nachteilen von Anderson-Methode gehören eine unbekannte Verschiebung des Elektronvakuumniveaus an der Halbleitergrenzfläche sowie die Ignoranz der unterschiedlichen Orientierung der Kristalle in polykristallinen Schichten bzw. unterschiedlichen Oberflächen- bzw. Grenzflächenbedingungen der Heterostruktur-Komponenten. Die Bestimmung der Heterobarrieren aufgrund der I/V -Hellkennlinien kann durch die tieferen Elektronenzustände an der Grenzfläche verfälscht werden, weil sich deren Ladungszustand bei jedem Wechsel des Fermi-niveaus durch die Vorspannung ändert. Auch das XPS-Messverfahren selbst hat eigene Nachteile und Grenzen wie z. B. Ultrahochvakuumanforderungen für die Probenpräparation. Für die Analyse von elektrochemisch hergestellten Heterostrukturen führen diese Bedingungen zu unwiderruflichen Ex-situ-Aufnahmen mit einer Analyse-methode, die hochempfindlich gegenüber jeglicher Oberflächenkontamination ist. Weiterhin wurde die Genauigkeit bei den XPS-Messungen auch von mehreren externen Faktoren wie Anlageneigenschaften, Passenergie bzw. Aufnahmezeit u. a. beeinflusst. Im günstigsten Fall betrug der Messfehler bei der XPS-Analyse $\pm 0,05$ eV. Aus diesem Grund wurden die Bandanordnungswerte mehrmals aufgenommen und dann statistisch behandelt. Außerdem wurden die PbSe-Dünnschichten sowohl an n-leitenden als auch an p-dotierten InP-Substraten analysiert. Obwohl die p-InP/PbSe-Heterostrukturen eine Fotospannung von weniger als 1 mV zeigten, hatten diese einen geringen Widerstand in beide Richtungen. Dabei wurde dieser Nachteil der InP/PbSe-Heterostruktur bei den Berechnungen ihrer Bandanordnung bestätigt. Daher wurde beschlossen, dass die XPS-Analyse die Daten liefert, die am nächsten zur Realität liegen. Die Valenzbandbarriere für Löcher ist kleiner als der Bandversatz im Leitungsband für die Elektronen. Die unten folgende Simulation der Doppelstrahlkennlinien basierte auf dieser Annahme.

4.5.5 Doppelstrahlanalyse von n-InP/PbSe-Heterostrukturen

Die Zweistrahlkennlinienaufnahme wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit als eine der speziellen Messmethoden zur optoelektrischen Charakterisierung der HC-Heterostrukturen vorgeschlagen. Dabei liefern zwei Lichtquellen fester Wellenlängen den Fotostrom, welcher aus zwei Komponenten besteht: den Stromimpulsen der „erhitzten“ Ladungsträger und einem Hintergrund aus dem DC-Fotostrom. Die taktierten Stromimpulse können während der Messung einfach ausgefiltert und bequem mittels einer Lock-In-Technik registriert werden. Eine ausführliche Methodenbeschreibung wurde bereits im Kapitel 3.4.3 vorgegeben. Vor der experimentellen Zweistrahlanalyse ist es jedoch wichtig, einige Details zu klären:

1. Wie groß sind der Sättigungssperrstrom und der innere Widerstand des Heteroübergangs?
2. Welcher Anteil bzw. welche Art der heißen Ladungsträger werden zum Fotostrom beitragen?
3. Wird der Heizlaser während der Messung die Probertemperatur (lokal) modulieren und die Messergebnisse aufgrund der elektrothermischen Festkörpereffekte wie Thermowiderstand und Thermospannung verschieben?

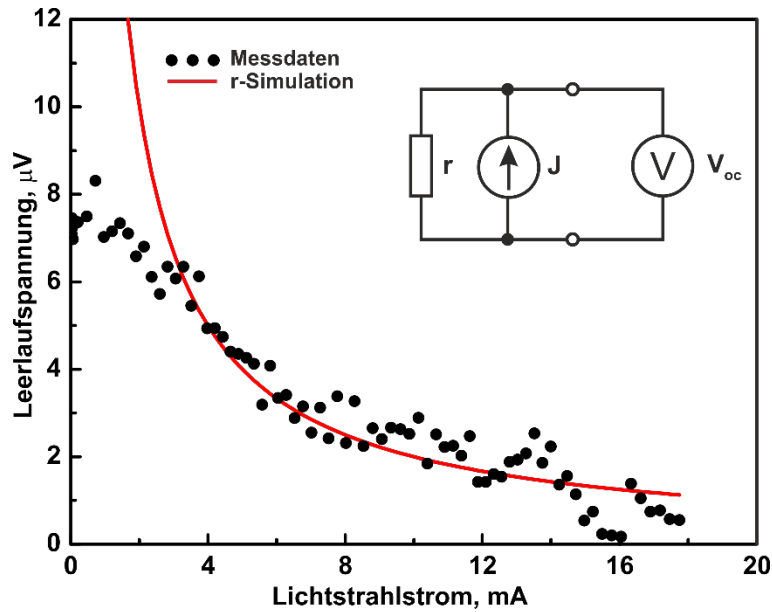


Abbildung 4.23 Leerlaufspannung der HC-Fotoladungsträger in einer n-InP/PbSe-Heterostruktur bei der Zweistrahlmessung (schwarze Punkte) im Vergleich mit einer Simulation des differentiellen Übergangswiderstands (rote Linie). Schaltbild: eine Ersatzschaltung der n-InP/PbSe-Heterostruktur unter V_{OC} -Zweistrahlmessung [51]

Um die erste Frage zu beantworten, wurde zunächst die Fotospannung direkt an der n-InP/PbSe-Heterostruktur mittels der Zweistrahlvorrichtung aufgenommen. Dabei wurden die beiden Bias- (405 nm) und Abtastlaserstrahlen (1884 nm) auf einem Spot weniger als 1 mm^2 in der unmittelbaren Nähe der Blei-Kontaktnadel fokussiert. Die Leistung des Biaslasers wurde dabei mit einer im Lasermodul eingebauten Referenzfotodiode gemessen. Daher konnte der Fotostrom der Referenzfotodiode I_{beam} den internen Fotostrom der Probe J gut abbilden und muss dieselbe Größe aufweisen. Die Kennlinienaufnahmen in der Zweistrahlvorrichtung werden dann ähnlich wie bei der SUNS- V_{OC} -Methode (Abschnitt 3.4.1) verlaufen. Die Messkurve in Abbildung 4.23 bildet die modulierte Leerlaufspannung der n-InP/PbSe-Heterostruktur gegenüber dem Lichtstrahlstrom des Biaslasers ab. Ein solches Verhalten der Fotospannung kann durch die Änderung des differentiellen Widerstands vom Heteroübergang verursacht werden. Falls die Gleichstromkomponente des Fotostroms innerhalb der Probe J steigt, fällt sein differentieller Widerstand r proportional ab:

$$r = \frac{dU_{OC}}{dI_{beam}} \approx \frac{kT}{qJ} \quad (4.14)$$

Der Widerstand von Heterostruktur war wie erwartet variabel, aber immer wesentlich kleiner als der Eingangswiderstand des Lock-in-Verstärkers. Aus diesem Grund wurde die Wechselstromkomponente komplett innerhalb der Probe überbrückt und als Messsignal aus der n-InP/PbSe-Heterostruktur kam nur die modulierte Leerlaufspannung. Die rote Hyperbel in Abbildung 4.23 simuliert die Änderung der modulierten Leerlaufspannung gegenüber dem Widerstand r in Gleichung 4.14. Die Fitdaten stim-

men ab einem bestimmten Wert des Lichtstrahlstromes, bei dem sich der Probenfotostrom I stabilisierte, gut mit den Messdaten überein.

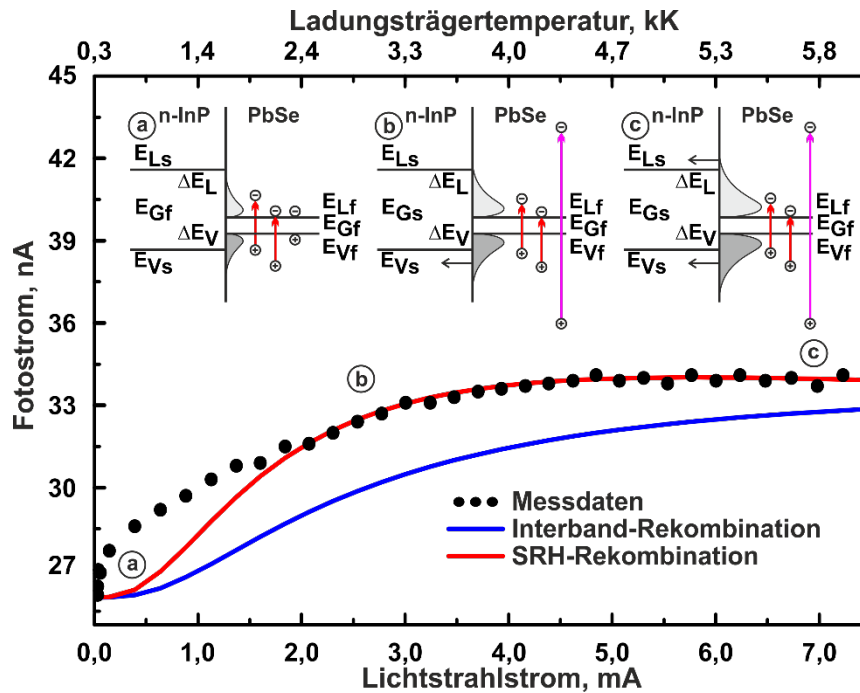


Abbildung 4.24 Doppelstrahlaufnahme der Energieübertragung vom HC-Fotoladungsträger in der n-InP/PbSe-Heterostruktur und die vereinfachten Banddiagramme der InP/PbSe-Heterostruktur zur Erklärung der Szenarien (a) bis (c) im Fotostromverlauf [51]

Die Antwort auf die zweite Frage wurde mit Fotostromaufnahmen mit derselben Zweistrahlvorrichtung untersucht. Dafür wurde die Probe mit einem externen Widerstand (Abbildung 3.17) shuntiert. Der Shunt wurde an die Probe angepasst, bis die DC-Fotospannung von den ursprünglichen 100 mV bis unter 1 mV gefallen war. Dies machte Aufnahme der modulierten Fotostromkomponente weniger empfindlich gegenüber externen Einflüssen. Außerdem wandelte den Shunt-Widerstand den Probenfotostrom in die Spannung um, welche dann gegenüber dem Heizlichtstrahlstrom aufgenommen wurde. In den Kleingrafiken der Abbildung 4.24 sind drei Szenarien der Fotostromentwicklung vorgeschlagen. Am Anfang ohne Heizbeleuchtung findet eine Emission der kalten Löcher statt (Szenario a). Bei wachsender Beleuchtungsintensität des CW-Heizlasers wächst auch eine Emission der warmen Löcher in InP (Szenario b). Ab einer noch stärkeren Intensität des Heizlasers erfolgt eine zunehmend überwiegende Emission der heißen Löcher gegenüber den heißen Elektronen (Szenario c). Die roten Pfeile bezeichnen die Bandübergänge bei der Absorption der IR-Photonen (gepulster Probenlaser, konstante Leistung unter 1885 nm), die lilafarbenen Pfeile bilden die Bandübergänge bei einer Absorption der UV-Photonen ab (CW-Heizlaser, variable Leistung bei 405 nm). E_{Ls} und E_{Lf} sind die Leitungsbänderkanten, E_{Vs} und E_{Vf} die Valenzbänderkanten, E_{Gs} und E_{Gf} die Bandlücken im Substrat (s) und in der Schicht (f). Mit ΔE_L und ΔE_V sind die Bandversätze in den Leitungs- und Valenzbändern gemeint

[51]. Aus dieser Vorstellung folgt die Möglichkeit, mittels Zweistrahlmethode die heißen Fotoladungsträger im Fotostrom der Heterostrukturen zu registrieren. Dies impliziert jedoch nur eine integrierte Vermessung aller Fotostromkomponenten. Eine Diskussion über der Ladungsträgertemperatur erfolgt dann ab Seite 110.

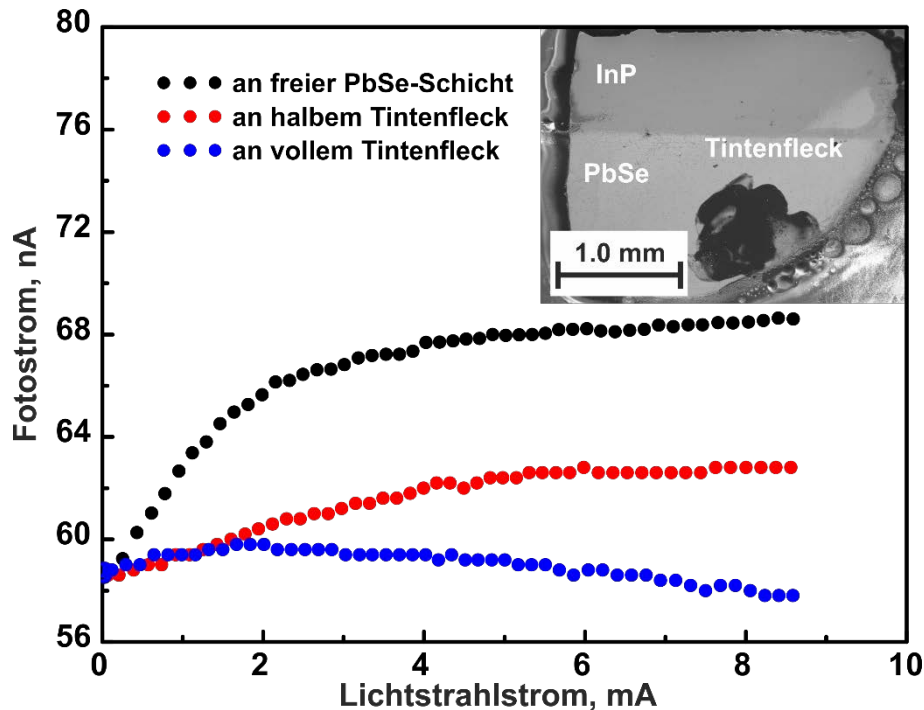


Abbildung 4.25 Prüfung auf störende thermische Effekte bei der Doppelstrahlmessung. Kleinbild: REM-Mikroaufnahme der untersuchten *n*-InP/PbSe-Heterostruktur

Die Wellenlänge des Probenlasers im Wert von 1885 nm entsprach einer Photonenenergie von 0,66 eV. Die Summe aus dem Valenzbandversatz (0,3 eV) und der PbSe-Bandlücke (0,27 eV) ist um 0,09 eV kleiner als diese Photonenenergie. Daher können auch ohne Heizlaserbeleuchtung einige „kalte“ Löcher über die VB-Potenzialbarriere entweichen (Abbildung 4.24, schwarze Messpunkte und kleine Grafik a). Die Energie der absorbierten IR-Photonen ist nach dem Abzug von 0,27 eV gleichmäßig zwischen den Elektronen und den Löchern verteilt. Der hier angenommen Leitungsbandversatz von 0,8 eV (Abbildung 4.24, schwarze Messpunkte und Kleingrafik (a) ist zu groß für die Injektion der „kalten“ Elektronen in InP über die Heterobarriere. Weiterhin wird angenommen, dass die Temperatur des „kalten“ Elektronengases 300 K entspricht. Eine sprunghafte Signalentwicklung am Anfang der Messungen könnte mit einem instabilen Fotostrom bei der unzureichenden Biasbeleuchtung begründet werden. Der weitere Aufstieg des Fotostroms der Probe bei niedriger Heizlaserleistung (Abbildung 4.24, schwarze Messpunkte und Kleingrafik (b) entspricht dann dem Beginn der zunehmenden Emission von „erwärmten“ Löchern über den Valenzbandversatz. Beim weiteren Anstieg der Intensität des Heizlasers hat sich der Fotostrom zunächst gesättigt (Abbildung 4.24, schwarze Messpunkte und Kleingrafik (c) und dann kontinuierlich abgenommen. Die Ladungsträgertemperatur für die obere Achse wird ab S. 111 diskutiert.

Der bei der Doppelstrahlaufnahme gemessene Fotostrom besteht einerseits aus den heißen Ladungsträgern nach der Ladungsträger-Ladungsträger-Wechselwirkung, andererseits kann die Laserbeleuchtung die Heterostruktur im Spotbereich erhitzen oder das InP-Substrat optoelektrisch anregen. Aus diesem Grund bedeutet dies im schlimmsten Fall die Gefahr einer oder mehrerer modulierter Störkomponenten im Messsignal. Außerdem fällt die fotogenerierte Spannung zum Teil aufgrund der Änderung des differentiellen Innenwiderstands der Heterostruktur ab (Gleichung 4.14). Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens kann in Abbildung 4.25 auch die dritte o. g. Frage am Anfang dieses Abschnittes beantworten. Eine n-InP/PbSe-Sonderstruktur wurde zur Prüfung der störenden Effekte bei der Doppelstrahlmessung vorbereitet. Dazu wurde die n-InP-Oberfläche bis zur Hälfte dünn mit PbSe beschichtet. Auf der beschichteten Hälfte wurde ein Tintenleck aufgebracht (Abbildung 4.25, kleines Bild). Zunächst wurde der Anteil der n-InP-Fotospannung im Doppelstrahlmesssignal gemessen. Dann wurde die Bleispitze zur n-InP-Fläche kontaktiert und mit den zwei genannten Lasern beleuchtet. Das Messsignal ging dabei verloren, weil das InP-Substrat für die Wellenlänge von 1885 nm transparent ist und die Gleichspannungskomponente mit dem Kondensator blockiert wurde. Dann wurde die Messspitze auf die PbSe-Schicht nahe dem Tintenleck positioniert und nicht mehr bewegt. Der Doppelstrahl wurde sequenziell auf die folgenden drei Orte ausgerichtet: zunächst vollständig auf die tintenfreie PbSe-Schicht (schwarze Punkte), anschließend zur Hälfte auf das PbSe und zur Hälfte auf die Tintenmaske (rote Punkte) und abschließend vollständig auf dem Tintenleck (blaue Punkte). Dabei wurde getestet, ob das Signal im Bereich mit Tinte stärker als die Thermospannung der tintenfreien Heterostruktur gedämpft wird. In der Abbildung 4.25 ist zu sehen, dass das Signal des Fotostroms immer schwächer wurde, je tiefer der Doppelstrahl in den Bereich der Tintenmaske vordrang. Obwohl die Signaldämpfung um bis zu 90 % der Anfangswerte stark war, blieb die Form der Fotostromverteilung identisch. Daher wurden die thermischen Gittereffekte aus der weiteren Analyse der Messdaten ausgeschlossen. Eine steigende Injektion der Elektronen über die Energiebarriere (Abbildung 4.24, Kleingrafik (c) im Verlauf der Leitungsbandkante kann die Form der Messkurven beeinflussen. Der wachsende Strom der heißen Fotoelektronen ist in der Lage, im InP den Strom der heißen Löcher teilweise zu kompensieren. Zur Prüfung dieses Effekts kann das klassische Modell der thermionischen Emission im Fall des Fotostroms über eine Schottky-Barriere [55] adaptiert werden. Die klassische Theorie wurde für n-InP/PbSe-Heterostruktur unter vier Annahmen abgeleitet:

1. Der Leitungsbandversatz ΔE_L ist größer als $k_B T$.
2. Das thermische Gleichgewicht ist in der Ebene festgelegt und bestimmt die Emissions- und Rekombinationsprozesse.
3. Der existierende gesamte Stromfluss durch die Emissions-Rekombinations-Ebene beeinflusst das thermische Gleichgewicht nicht.

4. Der gesamte Stromfluss über die Emissions-Rekombinations-Ebene kann als Summe von zwei Stromflüssen betrachtet werden, die jeweils mit einem anderen Fermi-niveau verbunden sind. Dabei fließt die erste Fotostromkomponente aus dem Absorber über den energiewirksamen Kontakt heraus und die zweite Komponente fließt aus dem Substrathalbleiter über die Heterobarriere in den Absorber hinein.

Mit einem kritischen Blick auf die obere Liste wird offensichtlich, dass die erste Annahme nicht immer erfüllt wird, wenn die drei letzten Annahmen mit den Prozessen in den HC-Solarzellen gut übereinstimmen sollen. Weiterhin müssen die Berechnungen unter Annäherung der effektiven Masse m^* durchgeführt werden. Diese Annäherung beschreibt jedoch die Heißladungsträger tief in den Bändern schlecht. Unter diesen Bedingungen werden im Folgenden die zwei unterschiedlichen Rechnungsweisen anhand der Boltzmann- und der Fermi-Dirac-Statistiken der Ladungsträgerverteilung in den Bändern parallel ausgeübt und verglichen. Der Strom der heißen Elektronen ergibt sich aus der Bedingung, dass die kinetische Energie der Fotoelektronen mit der Geschwindigkeitskomponente v_x in Richtung der Übergangsgrenze größer als der Leitungsbandversatz ΔE_L [55] ist:

$$J_n = \int_{\sqrt{\frac{2\Delta E_L}{m}}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} q v_x \frac{dn}{dv} dv, \text{ wo} \quad (4.15)$$

dn/dv ist die Konzentration der Elektronen im Volumen $dv_x dv_y dv_z$ im Geschwindigkeitsraum. Im Fall der klassischen Boltzmann-Statistik ist diese Konzentration definiert als:

$$\frac{dn}{dv} = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp \left(-\frac{m^* v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 \quad (4.16)$$

Im Fall der Fermi-Dirac-Verteilung der heißen Ladungsträger erfolgt die Berechnung mit:

$$\frac{dn}{dv} = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \frac{4\pi v^2}{1 + \exp \left(\frac{mv^2}{2kT} \right)} \quad (4.17)$$

Bei hohen Injektionsbedingungen im PbSe-Absorber wurde angenommen, dass die Quasi-Fermi-niveaus mit den entsprechenden Bandkanten zusammenfallen. Die Integration über die drei Geschwindigkeitskomponenten führt die bekannte Richardson-Gleichung in der klassischen Form:

$$J_n = A^* T^2 \exp \left(-\frac{\Delta E_L}{kT} \right), \text{ wo } A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (4.18)$$

Im Fall der Fermi-Dirac-Verteilung der Ladungsträger im Band ergibt sich:

$$J_n = -A^* T^2 \text{Li}_2 \left[-\exp \left(-\frac{\Delta E_L}{kT} \right) \right] \quad (4.19)$$

Hierbei ist $Li_2(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^2}$ ein Polylogarithmus der zweiten Ordnung. Die klassische Theorie der thermionischen Emission geht davon aus, dass die Gesamtkonzentration der Elektronen im Leitungsband mit der Temperatur zunimmt. Bei der Doppelstrahlmessung blieb die Leistung des Probenlasers entlang jedes Impulses konstant. Das bedeutet eine konstante Konzentration der fotogenerierten Elektronen innerhalb jedes registrierten Messpunktes, weil die Ladungsträgerlebensdauer entlang der Impulszeit konstant bleibt. Dabei wurde vermutet, dass die Koexistenz der Interbandrekombination einen solchen Prozess gut beschreibt. Der Strom J_n aus der Gleichung 4.18 muss daher für die Gesamtkonzentration n_b der Elektronen im Band normiert werden:

$$n_b = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{dv} dv = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (4.20)$$

Hier ist n_b die effektive Dichte der Leitungsbandzustände im Fall der klassischen Annäherung der Boltzmann-Verteilung. Die Annahme der Fermi-Dirac-Statistik führt aber auch zur gleichen Temperaturabhängigkeit. Somit wird der Emissionsstrom von modulierten heißen Elektronenimpulsen im Fall der Interbandrekombination proportional zu:

$$J_n \sim \sqrt{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_L}{kT}\right) \quad (4.21)$$

Bei Annahme der Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) verkürzt sich die Ladungsträgerlebensdauer mit steigender Temperatur zu $1/\sqrt{T}$. Daraus folgt im klassischen Fall für den Emissionsstrom die folgende Annäherung:

$$J_n \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_L}{kT}\right) \quad (4.22)$$

Die gleichen Berechnungen wurden auch für die modulierten heißen Löcher im Valenzband durchgeführt. Der gesamte Fotostrom wurde für beide Simulationen in Abbildung 4.24 aus der Differenz der beiden Stromkomponenten berechnet. Die Beziehung zwischen Heizlaserleistung und Ladungsträgertemperatur bleibt dabei immer noch unbestimmt.

Die Wärmeübertragung zwischen den Ungleichgewichtsladungsträger und anderen Ladungsträgern in den Bändern kann mit einem linearen Wärmeleitfähigkeitsmodell unmittelbar nach der Lichtabsorption beschrieben werden. Zudem müssen in einem Festkörper unter Beleuchtung zwei unterschiedliche Temperaturen unterschieden werden: die Temperatur des heißen Elektronengases T_{HC} und die Temperatur des kalten Gitters T_L . Die „kalten“ Ladungsträger tief in den Bändern verfügen über die gleiche Energie wie das Kristallgitter unter mittleren Umgebungstemperaturen. Diese Ladungsträger geben kaum einen Anteil zum Fotostromsignal dazu. Es wurde bereits angenommen, dass die Energie jedes absorbierten Photons nach Abzug der Energie der Absorberbandlücke zwischen einem Elektron und einem Loch gleich verteilt wird. Im Fall des Heizlasers mit $\lambda = 405$ nm und des PbSe-Absorbers mit

$E_G = 0,278 \text{ eV}$ bedeutet dies eine „maximale Temperatur“ der Ungleichgewichtsladungsträger von $T_{HC}^{lim} = 16200 \text{ K}$ bzw. eine Energie, die dieser Temperatur entspricht. Die maximal mögliche Temperatur T_{HC}^{lim} im PbSe wird erreicht, sobald die (nicht mehr heißen) Ladungsträger eine Verteilung erfahren (vgl. Abschnitt 2.3, Abbildung 2.4, Zeitintervall 3). Die Verluste aufgrund der Photonenwiederemission wurden hierbei vernachlässigt, weil diese nur bei noch höheren Temperaturen der Ladungsträger und der Kristallgitter gelten. Der Energiebereich der Auger-Fotoemission lag auch außerhalb der Doppelstrahlmessbedingungen. Aufgrund der Ladungsträger-Ladungsträger-Wechselwirkung kurz nach der Photonenabsorption wird der Wärmefluss \dot{Q}_{EC} wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_{EC} = k_1(T_{HC}^{lim} - T_{HC}) \quad (4.23)$$

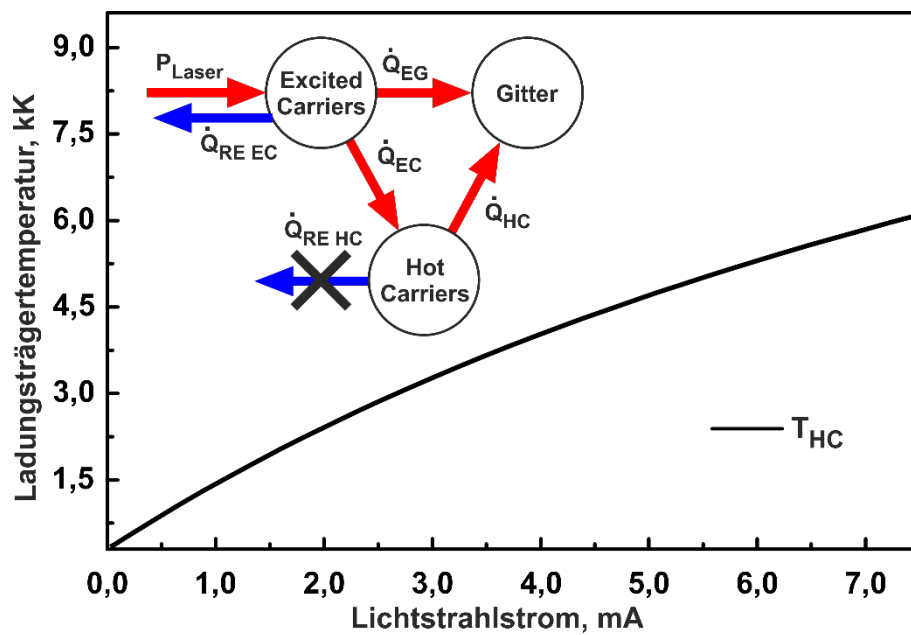


Abbildung 4.26 Berechnete Ladungsträgertemperatur in Abhängigkeit vom Lichtstrahlstrom. Grafik: Netzmodell des Wärmeflusses in einer HC-Solarzelle mit Knoten als Temperaturzustände [51]

Hierbei ist k_1 die lineare Wärmeleitfähigkeitskonstante des Absorberwerkstoffs. Der Wärmefluss unter stationären Bedingungen wird aus dem Wärmefluss der Heißladungsträger (Index HC) aus dem Gitter (Index L) und dem Remissionsfluss (Index RE) der Photonen $\dot{Q}_{RE\ HC}$ bestimmt:

$$\dot{Q}_{HC} = k_2(T_{HC} - T_L) + \dot{Q}_{RE\ HC} \quad (4.24)$$

Dabei ist k_2 die lineare Wärmeleitfähigkeitskonstante des Substratwerkstoffs. Falls der Remissionsfluss $\dot{Q}_{RE\ HC}$ vernachlässigt wird, bekommt die Temperatur des Gases der Heißladungsträger eine einfache Form:

$$T_{HC} = \frac{T_L + \frac{k_1}{k_2} T_{HC}^{lim}}{1 + \frac{k_1}{k_2}} \quad (4.25)$$

Hier wurde angenommen, dass die Ungleichgewichtsladungsträger bevorzugt mit dem Heißladungsträgergas zusammenwirken. Daher wird sich die Wärmeleitfähigkeitskonstante k_1 mit der wachsenden Leistung des Heizlasers ebenfalls erhöhen. Die Absorberschichtdicke in den untersuchten Proben war zu groß für die Quanteneffekte, daher wurden in den Berechnungen sowohl für das n-InP-Substrat als auch für die PbSe-Absorberschicht die Tabellenwerte der Festkörperbandlücken angenommen. Als freie Parameter wurden der Gleichstromversatz des Messsignals, der Skalierungsfaktor und der Proportionalitätskoeffizient des Verhältnisses der Wärmeleitfähigkeiten k_1/k_2 in der Gleichung 4.25 eingesetzt. Der Lichtstrahlstrom des Heizlasers war variabel. Seine Leistung wurde als Fluss der Heizphotonen bzw. als Lichtstrahlstrom interpretiert und als Argument genommen.

Die Simulationsgraphen in Abbildung 4.24 sind linear skaliert und stellen den theoretischen Fotostrom im Fall der Interband- und SRH-Rekombination unter der Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Statistik dar. Das SRH-Rekombinationsmodell beschreibt die experimentellen Daten besser als das Interbandrekombinationsmodell. Dies kann mit der relativ hohen Defektdichte in der polykristallinen PbSe-Schicht unter Raumtemperatur begründet werden. Die Ladungsträgertemperatur (Abbildung 4.24) ist in Abhängigkeit vom Lichtstrahlstrom in Abbildung 4.26 dargestellt (Excited Carriers – Ungleichgewichtsladungsträger, Hot Carriers – Heißladungsträger, Lattice – Kristallgitter). P_{Laser} bezeichnet die Wärmezufuhr des Heizlasers, $\dot{Q}_{RE\ EC}$ den Remissionsfluss der Ungleichgewichtsladungsträger (Excited Carriers), \dot{Q}_{EC} den Wärmefluss der Ungleichgewichtsladungsträger, \dot{Q}_{EG} den Wärmefluss der optischen und der akustischen Phononen, \dot{Q}_{HC} den Wärmefluss der heißen Ladungsträger in das Gitter und $\dot{Q}_{RE\ HC}$ den Remissionsfluss der heißen Ladungsträger (wurde vernachlässigt). Die Temperaturverteilung in der Heterostruktur wurde nach dem linearen thermischen Leitfähigkeitsmodell berechnet. Das grobe Modell ignoriert die Bandstrukturfeinheiten der beiden Halbleiter unter Approximation der Effektivmasse. Dennoch wurde es möglich, auch unter dieser Annäherung die Messdaten der Doppelstrahluntersuchung zu interpretieren. Die Gleichung 4.25 berücksichtigt auch den Fall, dass die Temperatur des Elektronengases gleich der Gittertemperatur bzw. der Raumtemperatur ohne Laserbeleuchtung wird. Eine horizontale Ursprungsverschiebung der theoretischen Graphen gegenüber den experimentellen Daten könnte in Abbildung 4.24 durch den Erwärmungseinfluss des Probenlasers (2300 K) auch in Abwesenheit der Heizlaserbeleuchtung interpretiert werden.

Ein ähnlicher Verlauf der Simulationskurven kann ebenfalls aus der Kennliniendifferenz von zwei Barrierenstrukturen entstehen, wenn diese in Reihe geschaltet sind. Zur Prüfung, ob die Messkurven doch nicht aus zwei unterschiedlichen exponentiellen Kennlinien bestehen, wurden die Doppelstrahlmessungen an mehreren Proben jeweils mit verschiedenen Shunt-Widerständen mit Werten von 100 Ω bis 10 k Ω ausgeführt. Die Kurvengestalt ist dabei immer unverändert geblieben, nur die modulierte Fotospannung hat sich dem Shunt-Widerstand entsprechend proportional skaliert. Somit können

unter den gegebenen Bedingungen auch die EM- und die Beleuchtungsstörungen der Umgebung ausgeschlossen werden.

4.6 Der erste Prototyp der HC-Solarzelle

4.6.1 Herstellung der p-InP/PbSe/ZnO-Heterostruktur

Die Prototypsolarzellen wurden auf Basis der bereits verwendeten Technologien (vgl. Abschnitte 4.2 bis 4.4) gefertigt. Die $5 \times 5 \times 0,35 \text{ mm}^3$ großen Chips wurden aus einer (111)InP-Scheibe mit einem Durchmesser von 50 mm geschnitten (NewWay Semiconductor Co., SSP, $C_p = 0,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und auf der unpolierten Rückseite mit einer Zink/Gold-Doppelschicht gesputtert. Die Zn/Au-Beschichtung wurde bei 693 K für 15 min im Vakuum in das p-InP eingebrannt. Die Zn/Au/p-InP-Kontakte hatten einen spezifischen Widerstand von $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Details zur Herstellung und zu den Eigenschaften der ohmschen Kontakte zum p-InP wurden bereits im Abschnitt 3.1 diskutiert.

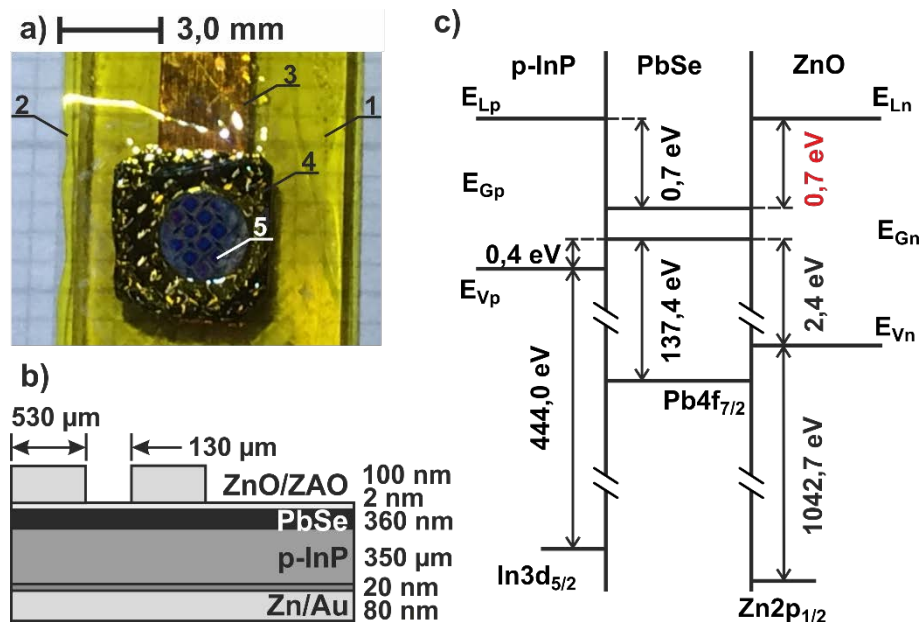


Abbildung 4.27 Erster HC-Solarzellenprototyp auf Basis einer p-InP/PbSe/ZnO-Heterostruktur: a) vergrößerte Draufsicht auf die erste Prototypzelle (1 – Glasstreifenunterlage, 2 – Kapton-Klebeband, 3 – Kupferleiterbahn, 4 – p-InP-Substrat, 5 – einzelne Subzellen der Fläche $0,25 \text{ mm}^2$); b) vereinfachte Schichtanordnung dieser HC-Heterostruktur; c) gemittelte Banddiagramm der Doppelheterostruktur

Die vorbereiteten (111)p-InP-Kristallschnitte wurden als einzelne Typ-c-Chipsubstrate weiter behandelt. Als Absorberschicht wurde für den ersten Prototyp entsprechend der Fotoelektroabscheidung im Abschnitt 4.4.2 eine Bleiselenidschicht abgeschieden. Um eine vollständig geschlossene Absorberschicht am p-InP-Substrat zu erhalten, wurde die Abscheidung einer PbSe-Schicht der Dicke größer als 300 nm festgelegt (vgl. Abschnitt 4.5.2). Die frisch beschichteten p-InP/PbSe-Proben wurden sorgfältig von einem weichen PE-Folienträger auf einen harten bzw. stabilen Glaträger (Abbildung 4.27 a, 1) übertragen. Beim Trägerwechsel blieb die Chipprobe (Abbildung 4.27 a, 4) an der ursprünglichen Kapton-Folie (Abbildung 4.27 a, 2) aufgeklebt. Eine solche Manipulation brachte zwei besondere

Vorteilen mit sich. Einerseits leistete diese Selbstklebefolie nach dem Wiederaufkleben auf der Glasunterlage einen elektrischen Presskontakt zwischen der Probenrückseite und der Kupferleiterbahn (Abbildung 4.27 a, 3). Andererseits hatte sie selbst eine Dicke von ca. 60 μm (Datenblatt Kapton-Band, Wectec GmbH) und gewährleistete damit einen Abstand zwischen der PbSe-Oberfläche und der Schattenmaske bei der Zerstäubung des ZnO-Frontkontakts. Die Zinkoxidbeschichtung verlief in zwei Schritten nacheinander. Zunächst wurden ca. 2 nm des nichtdotierten Zinkoxids ganzflächig bzw. ohne Maske abgeschieden. Anschließend wurde die Probe mit einer Netzmaske bedeckt und mit 100 nm des n-leitenden ZnO (FHR Anlagebau GmbH, $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 99:1$ wt%) durch die Maske unter 473 K gesputtert (vgl. Abschnitt 4.2). Als Ergebnis wurde ein Raster der lateral getrennten Subzellen (Abbildung 4.27 a, 5) auf einem p-InP-Substrat (Abbildung 4.27 b) mit dem gemeinsamen Absorber erzeugt.

In Abbildung 4.27 c ist das Banddiagramm der ersten Prototypsolarzelle dargestellt. Dabei wurden die Daten der früheren XPS-Analyse an einzelnen InP/PbSe-Heterostrukturen (vgl. Abschnitt 4.5.4) und an PbSe/ZnO-Heterostrukturen (vgl. Abschnitt 4.3.1) verwendet. Die Bindungsenergielinien In3d, Pb4f und Zn2p wurden als Referenzniveaus für die Berechnung der Valenzbänderpositionen in der Doppelheterostruktur benutzt. Die PbSe-Schichtdicke von 360 nm wurde für die Abwesenheit der Schichtvolumenphänomene wie Bänderverbiegungen u. a. als ausreichend angenommen und in der gemeinsamen Bandanordnung (Abbildung 4.27 c) vernachlässigt. Daher wurden die Valenzbandversätze an beiden Heteroübergängen aus der vorherigen XPS-Analyse wie folgt übernommen: $\Delta E_{vp} = 0,4$ eV für InP/PbSe und $\Delta E_{vn} = 2,4$ eV für PbSe/ZnO. Die Leitungsbandversätze wurden wie bisher anhand der Tabellenwerte für die Bandlücken in allen drei Halbleitern berechnet: $\Delta E_{lp} = 0,7$ eV für InP/PbSe und $\Delta E_{ln} = 0,7$ eV für PbSe/ZnO. Dies bedeutet jedoch eine vergleichbare Barrierenhöhe für die Heißelektronen an den beiden Grenzen des PbSe-Absorbers. Deshalb wurde angenommen, dass diese Konzeptabweichung die experimentelle *IV*-Kennlinie stark beeinflusste, was im folgenden Abschnitt experimentell bestätigt wird.

4.6.2 Optoelektrische Eigenschaften der p-InP/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur

Aus dem o. g. Anlass wurde die Fotostromabhängigkeit von der Beleuchtungsintensität mit der Doppelstrahlmessung an jeder Subzelle im ersten Solarzellenprototyp unter gleichen Bedingungen vermessen. Dabei wurden

1. Ein Shunt-Widerstand von 100 k Ω parallel zur Subzelle angeschlossen und für die Strom-Spannung-Umwandlung bei der Aufnahme benutzt
2. Der ZnO-Frontkontakt mit einer weichen Bleispitze elektrisch kontaktiert
3. Der Beleuchtungsfleck der beiden Laserquellen auf die möglichst vollständige, aber von der Bleispitze freie Subzellenfläche fokussiert
4. Alle Messungen im Dunkellabor unter Raumtemperatur durchgeführt.

Das HC-Temperatur wurde wie in Gleichung 4.25 für Abbildung 2.24 berechnet (s. Abbildung 4.26). Im Hauptteil der Abbildung 4.28 bilden die schwarzen Punkte eine experimentelle Abhängigkeit des Fotostroms der Solarzelle (rot markiert am Kleinbild) von der Beleuchtungsstärke des kurzwelligen Biaslasers bei einer Doppelstrahlmessung ab. Eine mögliche Erklärung der Kennlinienentwicklung wird anhand der berechneten Bandausrichtung in der p-InP/i-PbSe/n-ZnO-Heterostruktur mit den Szenarien (a) bis (c) über der Kennlinie präsentiert. Der Fotostrom der p-InP/i-PbSe/n-ZnO-Subzelle ist um ca. das 100-Fache größer als bei den Messungen an den n-InP/PbSe-Heterostrukturen. Für eine solche Stromverstärkung können einige Ursachen verantwortlich gemacht werden. Die erste Ursache für eine Verbesserung könnte der Materialwechsel von n- auf p-leitende Substrate sein, denn die fotogenerierten Löcher wurden nun im p-InP und die Fotoelektronen im n-ZnO zu den Kontakten transportiert. Dies bedeutete eine längere Lebensdauer der Ladungsträger auf dem Weg zu den Solarzellenkontakten. Weiterhin konnte auch die texturierte Variante anstelle des polykristallinen PbSe-Absorbers am p-InP-Substrat (vgl. Abschnitt 4.5.2) die Extraktion von Ladungsträgern an der p-InP/PbSe-Grenze erleichtern. Beim Quertransport aus dem domänentexturierten Bleiselenid kommt es sowohl bei den Fotolöchern als auch bei den Fotoelektronen zu wesentlich selteneren Rekombinationen als im polykristallinen Bleiselenid auf den n-InP-Substraten. Auch die Weiterleitung vom Fotostrom zu den Kontaktklemmen wurde in der ersten Prototypzelle aufgrund des i-ZnO/n-ZnO-Frontkontakts wesentlich erleichtert, denn die i-ZnO-Schicht blockierte die unerwünschten Tunnelströme. Die n-ZnO-Schicht gewährleistete eine flächendeckende Kontaktierung zum PbSe-Absorber (vgl. Abschnitt 4.5.5).

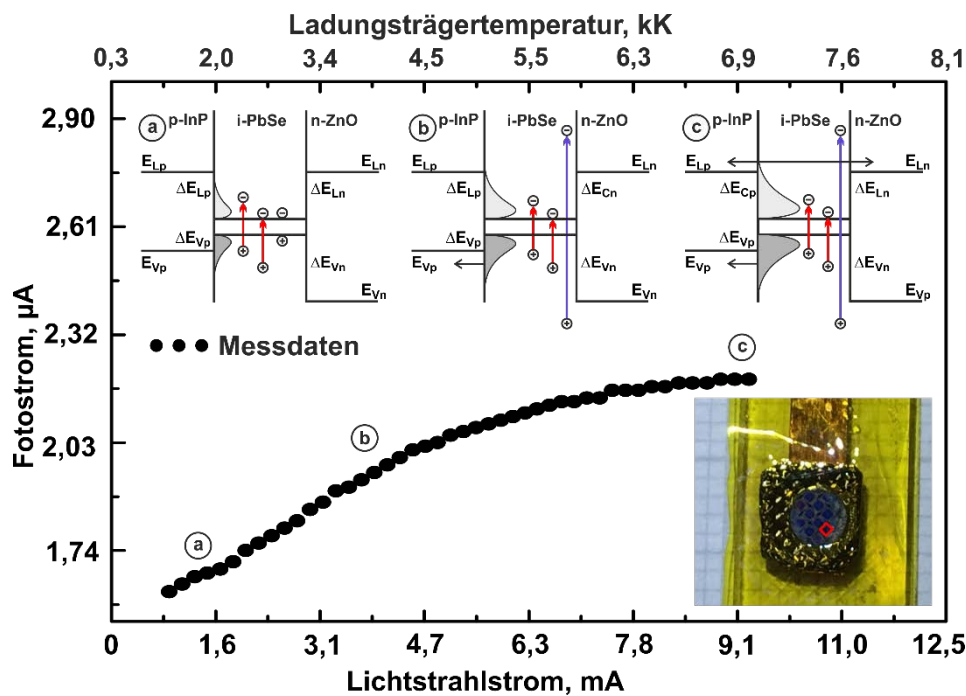


Abbildung 4.28 Doppelstrahlkennlinie der ersten Prototypzelle. Kleinbild: Draufsicht mit einer markierten Subzelle an der Stelle der Messung. Drei vereinfachte Banddiagramme der Doppelheterostruktur zur Erklärung der Szenarien (a) bis (c) im Fotostromverlauf

In n-InP/PbSe-Heterostrukturen mussten sich die lichtangeregten Ladungsträger dagegen zunächst im polykristallinen PbSe lateral zur Kontaktspitze bewegen. Außerdem hatte anscheinend eine zusätzliche i-ZnO-Schicht zwischen PbSe-Absorber und ZnO-Transparentkontakt den inneren Zellenwiderstand erheblich vergrößert, um noch einen Teil des Fotostroms zu gewinnen. Die i-ZnO-Schicht wurde aufgrund einer zu schmalen Raumladungszone im stark n-dotierten Zinkoxid eingebaut. Diese Idee ist in Abbildungen 4.29 a bis c visualisiert. Die ESC_p und ESC_n sind dabei positive und negative energie-selektive Übergänge, Me_p und Me_n sind Metallkontakte, E_{Lp} , E_{Li} , E_{Lox} und E_{Ln} sind Leitungsbandkanten und E_{Vp} , E_{Vi} und E_{Vn} sind Valenzbandkanten im p-InP, i-PbSe, i-ZnO und n-ZnO mit E_F als Fermi-niveau. Während Abbildung 4.29 b einen einfachen Heteroübergang am Frontkontakt darstellt, zeigt Abbildung 4.29 c eine verbesserte Version: Dort ist ein mögliches Tunneln und Einsacken der Fotoelektronen in beiden Richtungen durch die zu schmale Barriere in den n-ZnO- und i-ZnO/n-ZnO-Raumladungszone angedeutet. Das Banddiagramm in Abbildung 4.29 nimmt für die erste Prototypzelle nahezu einen Gleichgewichtszustand an. Dabei wurde vermutet, dass ein direkter i-PbSe/n-ZnO-Übergang auch unter Beleuchtung über einen zu kleinen Widerstand und eine zu schwache energetische Selektivität verfügt. Eine präzise Beschreibung der Raumladungszone am PbSe/ZnO-Übergang fordert eine komplexe Berechnung der Schrödinger-Gleichung z. B. mittels Pseudopotenzialmethode [129]. Diese Berechnungen können in nachfolgenden Forschungen auch für die ganze Doppelheterostruktur angewandt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde zur schnellen experimentellen Abschätzung vor der leitenden n-ZnO-Schicht die i-ZnO-Zwischenschicht mit Dicken zwischen 2 bis 4 nm auf den Absorber aufgebracht. Die optoelektrischen Messungen zeigten eine positive Wirkung bei einer Schichtdicken von 2 nm. In den Proben mit der Zwischenschicht dicker als 2 nm war der innere Widerstand zu groß.

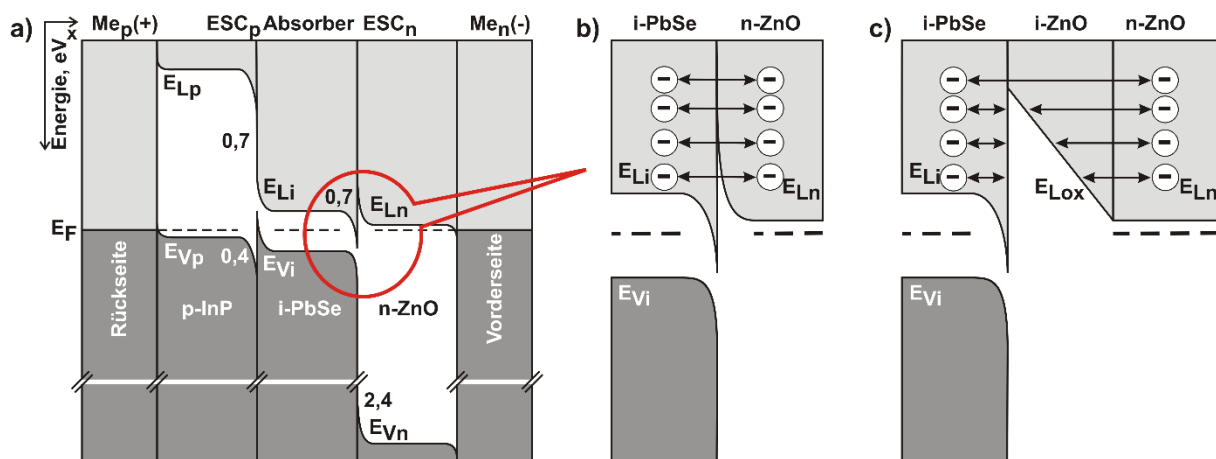


Abbildung 4.29 Eigene Darstellung von einem Frontkontaktproblem im ersten Prototyp: a) Banddiagramm in der p-InP/i-PbSe/n-ZnO-Heterostruktur im Gleichgewicht; b) einfacher i-PbSe/n-ZnO-Heteroübergang mit möglichem Tunneln von Fotoelektronen in beiden Richtungen; c) verbesserte energetische Selektivität des Heteroübergangs i-PbSe/i-ZnO/n-ZnO

Die Stromverteilung in Abbildung 4.28 verfügt über einen schwächeren Anstieg als in der einzelnen n-InP/PbSe-Heterostruktur (Abbildung 4.24). Einerseits kann dies von zusätzlichen Oberflächendefekten in der PbSe-Absorberschicht verursacht werden, die aufgrund der zu hohen kinetischen Energie der ZnO-Teilchen bei der Zerstäubung auftreten können. Andererseits kann eine Zerstäubung von leitendem Zinkoxid unter hohen Temperaturen ($> 473\text{ K}$) eine Diffusion der Aluminiumdonatoren aus dem stark dotierten n-ZnO in die intrinsische PbSe-Absorberschicht verursachen. Dies wurde auch bei der Analyse von DC-Kennlinien vermutet.

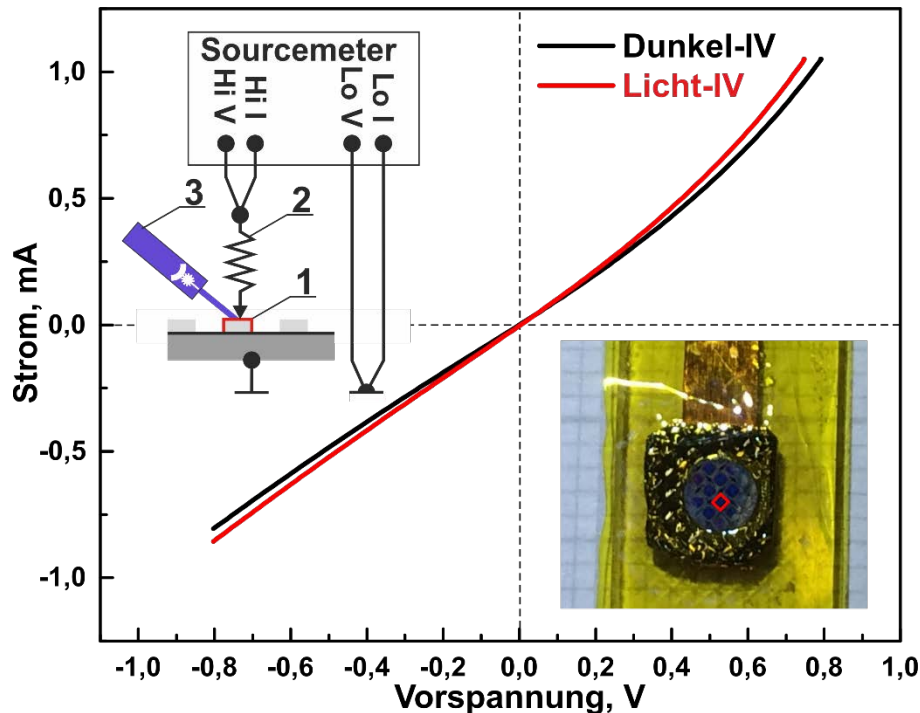


Abbildung 4.30 Gemittelte Dunkel- und Hellkennlinienaufnahmen vom ersten Prototyp. Schema links: Schaltplan der Messvorrichtung mit 1 – markierte Subzelle am Messpunkt, 2 – gefederte Bleispitze am n-ZnO-Frontkontakt, 3 – CW-Laserquelle; Kleinbild links: Draufsicht mit einer Subzelle am Punkt der Messung

Die Aufnahmen der Gleichstromkennlinien (Abbildung 4.30) wurden ähnlich wie bei den Doppelstrahlmessungen in einem dunklen Labor unter Raumtemperatur durchgeführt. Der Fotostrom wurde mittels Keithley 2401 SourceMeter im Gleichspannungsbereich $\pm 0,8\text{ V}$ mit einer Abtastrate von 20 mV entweder im Schatten (Dunkelstrom) oder unter Laserbeleuchtung ($20\text{ mW @ } 405\text{ nm}$) mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,05\%$ erfasst. Beim Vermessen der Hellkennlinien wurde der Laserstrahl auf die Subzelle fokussiert. Zunächst wurden die Doppelheterostrukturen ohne ZnO-Zwischenschicht untersucht. Im Bereich von $\pm 0,8\text{ V}$ zeigten alle Subzellen die ausgeprägten „linearisierten“ IV-Kennlinien. Um die mögliche Verunreinigung der Absorberschicht mit den Al^{3+} -Donatoren auszuschließen zu können, wurden die modifizierten Doppelheterostrukturen mit den unterschiedlich Dicken der i-ZnO-Zwischenschichten von 2 bis 6 nm gesputtert. Die IV-Messungen an den modifizierten Doppelhetero-

strukturen mit den i-ZnO-Zwischenschichten > 2 nm zeigten nur eine Vergrößerung des Serienwiderstands der Solarzellen. Dabei blieben die IV -Kennlinien in ihrem Verlauf und ihrer Form ähnlich zueinander. Die besten Ergebnisse wiesen die Solarzellenstrukturen mit ZnO-Zwischenschicht der Dicke 2 nm auf (Abbildungen 4.28 bis 4.31). Dadurch ist eine Weiterentwicklung des negativen energieselektiven Kontakts notwendig, aber an der Stelle wurde dies als sekundäres Problem eingestuft. Im folgenden Abschnitt werden die weiteren Schritte zur Entwicklung der Heißladungsträgersolarzelle im Detail diskutiert.

Die Analyse von IV -Kennlinien wurde an den weiteren Subzellen des ersten Prototyps fortgesetzt (Abbildung 4.31). Dabei zeigte sich, dass nicht alle Subzellen sicher funktionierten. Abgesehen von dem Punktkontaktierungsproblem zeigten manche Subzellen schwer nachvollziehbare Artefakte in ihren IV -Verläufen. Alle funktionsfähigen Prototypzellen wiesen auf Dauer wiederholbar stark linearisierte IV -Kennlinien auf. Die Schnittpunkte der durchgezogenen Linien in Abbildung 4.31 stellten den Bereich der Dunkelstromdichte von $18,8 \text{ mA/cm}^2$ bis $71,6 \text{ mA/cm}^2$ dar. Aufgrund der Ergebnisse wuchs der Verdacht auf einen besonders hohen Rekombinationsstrom innerhalb des Solarzellenabsorbers unter Raumtemperatur. Demzufolge wurde vermutet, dass ein hoher Dunkelsättigungsstrom und eine lineare Kennlinie die typischen Merkmale einer HC-Solarzellen sein könnten. Die unterschiedliche Neigung einiger Kennlinien in Abbildung 4.31 deutet jedoch auf einen leicht abweichenden Serienwiderstand der einzelnen Subzellen hin. Dieser Effekt könnte von der manuellen Laserlicht- bzw. Kontaktnadelpositionierung bzw. vom o. g. Punktkontakt zur n-ZnO-Schicht hervorgerufen worden sein.

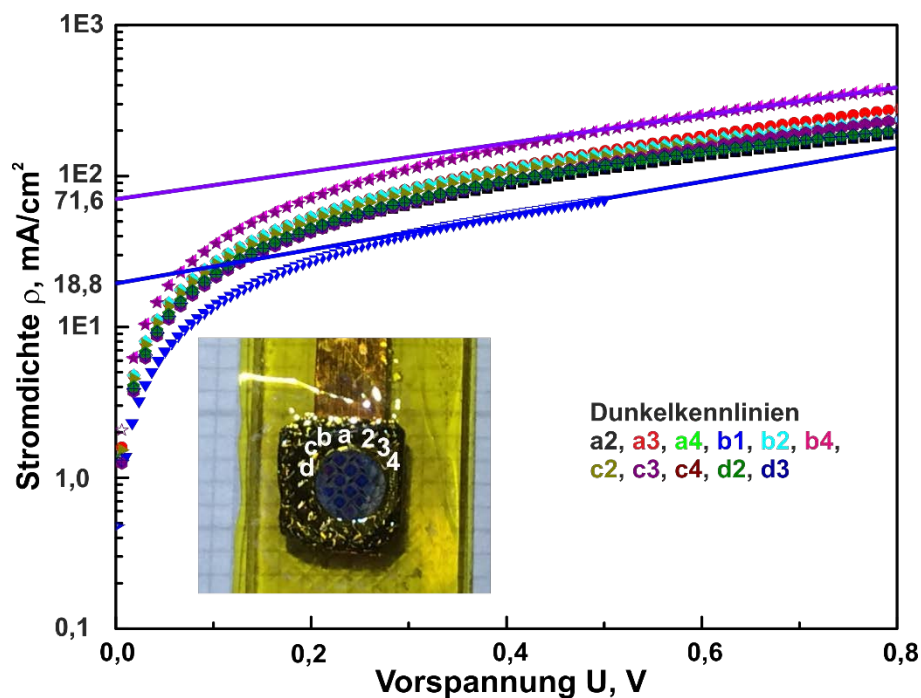


Abbildung 4.31 Dunkelkennlinien der weiteren Subzellen der ersten Prototypzelle. Die gefärbten Symbole bilden die Kennlinien der an der Draufsicht markierten Subzellen

Die optoelektrische Charakterisierung von p-InP/i-PbSe/i-ZnO/n-ZnO-Heterostrukturen zeigt nicht nur die meistens nachvollziehbaren Eigenschaften, sondern weist auch auf die möglichen Konstruktionsverbesserungen der HC-Solarzelle hin. Nach der gründlichen Analyse der experimentellen Daten wurde versucht, die HC-Solarzelle innerhalb des aktuellen Konzepts zu verfeinern. Die höchste Priorität hatte dabei die Vergrößerung der Valenzbandbarriere. Dies kann durch die Ersetzung von p-InP mit einem besser geeigneten Halbleiter realisiert werden. Bei der Suche nach dem Ersatz für Indiumphosphid wurde versucht, auch die Kristallgitteranpassung zwischen Substrat und Absorberschicht zu optimieren, um die kristalline Qualität der Absorberschicht zu erhöhen.

Der nächste Schritt könnte dann die Raffination der Beschichtungstechnologie des transparenten leitenden Oxids (ZnO) werden. Die Herstellung von lateral strukturierten Schichtpaketen und eine bessere Metallschichtkontaktierung können ebenfalls begonnen werden.

4.7 Der zweite Prototyp der HC-Solarzelle

Während der fundamentalen Verbesserung des positiven energiewahlenden Kontakts (Abschnitt 4.6.2) wurde vermutet, dass innerhalb des Arbeitskonzepts das Zinktellurid (ZnTe) ein vielversprechender Ersatzkandidat für Indiumphosphid sein könnte. ZnTe ist ein direkter II-VI-Verbindungshalbleiter mit einer kubischen Kristallstruktur der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ [64] und mit einer Gitterkonstante von $a = 6,1037 \text{ \AA}$ bei 300 K [130]. Außerdem besitzt es eine Bandlücke von 2,35 eV am Γ -Punkt [131] der Brillouin-Zone und ist meistens p-dotiert. Durch $E_G(\text{ZnTe}) > E_G(\text{InP})$ wurde auch vermutet, dass sich nicht nur der Valenzbandversatz $\hat{E}_V(\text{ZnTe}/\text{PbSe})$, sondern auch der Leitungsbandversatz $\hat{E}_C(\text{ZnTe}/\text{PbSe})$ im positiven energiewahlenden Kontakt gegenüber $\hat{E}_C(\text{InP}/\text{PbSe})$ vergrößern wird. Laut Arbeitskonzept (Abschnitt 2.4) muss die energetische Selektivität des positiven Heteroübergangs noch verbessert werden.

Bisher sind jedoch die Einzelkristallscheiben aus dem p-dotierten Zinktellurid insbesondere für die Photovoltaik eher exotische Substrate. Daher verlief ca. ein halbes Jahr die weitere HC-Solarzellenentwicklung parallel in zwei Richtungen: einerseits wurden im EAH-Labor eigene p-ZnTe-Kristalle gezüchtet und andererseits wurde ein Industrielieferant für die gewünschten Substrate gesucht. Die ersten Kristallzüchtungsversuche im EAH Labor lieferten sehr kleine ZnTe-Polykristalle nur mit einer gesättigten Konzentration der Ag^+ -Akzeptoren, daher wurde weiter versucht, die p-ZnTe-Substrate auf dem internationalen Markt zu erwerben. Obwohl die ZnTe-Kristallfenster in der THz-Technik weit verbreitet sind, besitzen alle konventionellen ZnTe-Substrate eine verschwindend geringe elektrische Leitfähigkeit bzw. sind selbstleitfähig und somit intrinsisch. Bislang wurde weltweit nur ein Lieferant für p-leitende ZnTe-Kristallsubstrate gefunden, so konnten doppelseitig polierte ZnTe-Kleinwafer (DSP, epi-ready, $10 \times 10 \times 0,4 \text{ mm}^3$) bei der Firma JX Nippon Mining & Metals beschafft werden. Die erste Charge der (100)ZnTe-Scheiben hatte eine Akzeptorkonzentration von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Eine Stabilität der Dotierung von ZnTe-Substraten konnte seitens des Lieferanten allerdings nicht eingehalten werden, denn

die zweite Charge der (100)ZnTe-Substrate wies eine Akzeptorenkonzentration im Bereich von $1\text{--}2\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ auf. Die Ergebnisse der PbSe-Schichtzüchtung auf den (111)InP-Substraten (vgl. Abschnitt 4.5.2) ließen vermuten, dass (111)ZnTe-Substrate für eine Heteroepitaxie des Bleiselenid besser geeignet sein könnten. Aus diesen Gründen werden weitere Versuche der ZnTe-Kristallzüchtung an der EAH Jena auch nach dem Abschluss der vorliegenden Arbeit fortgesetzt. In den folgenden Abschnitten wird über die Herstellung und die Analyse der HC-Solarzelle auf Basis der ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur im Detail berichtet.

4.7.1 Vorbereitung der ZnTe-Substrate

Die an der EAH Jena gezüchteten ZnTe-Polykristalle (Abbildung 4.32 b) waren sehr empfindlich für eine Handhabung. Daher wurden sie als sog. „Pilotsubstrate“ Typ b (vgl. Abbildungen 3.1 b und 4.32 c) für die Machbarkeitsprüfung der PbSe-Abscheidung vorbereitet und genutzt. In der Abbildung 4.32 b ist die Quarzglasampulle mit dem silberdotierten ZnTe-Polykristall (Bereich 18 bis 27 mm) aus dem Versuch dargestellt. Der n-ZnTe-Polykristall wurde mittels einer Sublimation unter Argon-Restatmosphäre mit einem Druck von $P_{\text{Ar}} = 10^{-3}\text{ mbar}$ im Zonenofen gezüchtet. Die relativ großen polykristallinen ZnTe-Splitter wurden als Substrate Typ b vorbereitet. Abbildung 4.32 c präsentiert diese Proben auf der Kippunterlage für die REM- bzw. EBSD-Analyse. Aufgrund des Materialmangels wurde die Substratoberfläche im Machbarkeitstest auch nur grob poliert (Endkorngröße $1\text{ }\mu\text{m}$). Daher wurde keine feinere Analyse der PbSe-Schichten an den Substraten möglich.

Vertiefende Untersuchungen der ZnTe/PbSe-Heterostrukturen verliefen jedoch mit den kommerziell erworbenen ZnTe-Substraten. Auch der Widerstand des Ag/ZnTe-Rückkontakts wurde aus diesem Grund nur an den gekauften ZnTe-Einzelkristallscheiben charakterisiert. Gleich nach dem Auspacken wurden auf den Ecken der gelieferten ZnTe-Kleinwafer die $1 \times 1\text{ mm}^2$ großen Silberkontakte in einer Vakuumbedampfungsanlage (B30.2 VEB Hochvakuum, Jevatec GmbH) aufgebracht und eingebrannt. Der Kontaktwiderstand wurde ähnlich wie bei InP-Substraten mittels der Dreikontaktmessmethode aufgenommen (vgl. Abschnitt 3.1). Dabei wurde bestätigt, dass die Silberbeschichtung an p-ZnTe-Kristallen niederohmsche Kontakte ($7\text{--}80\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$) erzeugt. Nach der Kontaktwiderstandsmessung wurden die ZnTe-Kristallscheiben auf die $(5 \times 5 \times 0,4)\text{ mm}^3$ großen Chips aufgeteilt und von der alten Ag-Teilbeschichtung in einer Brom-Methanol-Lösung befreit. Die erneuerten Chips wurden unmittelbar danach auf einer Seite flächig versilbert. Die neue etwa 200 bis 500 nm dicke Ag-Schicht (Carl Roth, $\geq 99,9\%$, CAS: 7440-22-4) wurde in derselben Anlage unter einem Restdruck von $3\cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ aufgedampft. Schließlich wurde diese Metallisierung bei 673 K unter einem Restdruck von 10^{-5} mbar in die ZnTe-Chips eingebrannt. Diese einzelnen versilberten p-ZnTe-Chips wurden des Weiteren hauptsächlich als Substrate des Typs c bearbeitet. Die Frontseiten der Substrate wurden auf einer gemeinsamen Glasunterlage eingebettet und sequenziell mit $0,1\text{ }\mu\text{m}$ Diamantpaste und 20 nm SiO_2 -Suspension poliert. Die feinpolierten ZnTe-Chips wurden dann für die PbSe-Elektroabscheidung vorübergehend

kaschiert (vgl. Abschnitt 3.1). Die offene ZnTe-Arbeitsoberfläche wurde direkt vor der UPD-Elektroabscheidung in frischer Brom-Methanol-Lösung geätzt und in Methanol bzw. DI-Wasser ($\sigma < 0,1 \mu\text{S}$) gereinigt.

4.7.2 PbSe-Elektroabscheidung auf p-dotierten ZnTe-Substraten

Der Machbarkeitstest der PbSe-Elektroabscheidung auf ZnTe wurde mittels einer zyklischen Voltammetrie (hier auch CV) mit den Typ-b-Substraten (Abbildung 4.32) im bereits bekannten Elektrolyten (vgl. Abschnitte 3.2.2, 4.4.1 und 4.4.2) durchgeführt. Dabei beinhaltete der Arbeitselektrolyt 0,05 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,001 M Se und 0,5 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ bei einem pH-Wert von 2. Die elektrochemische Zelle wurde vor jeder Voltammetrie mit Stickstoff entlüftet. Die Elektrolytkomponenten (geliefert von den Firmen Carl Roth und Alfa Aesar) wiesen eine Reinheit von mindestens 99,9 % auf. Die Potenziale und Ströme innerhalb der Zelle wurden mit dem Potentiostaten kontrolliert. Das VersaSTAT wurde wieder in der Drei-Elektroden-Konfiguration betrieben und als Potenzialreferenz wurde die gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode ($\text{Ag-AgCl-KCl}_{\text{sat}}$) in einer HNO_3 -Salzbrücke ($\text{pH} = 2$) verwendet. Die Grundlagen der Elektroabscheidung von Verbindungswerkstoffe wurden bereits im Abschnitt 3.2.2 eingeführt und im Abschnitt 4.4 diskutiert. Die ersten Machbarkeitstests mit den ZnTe-Substraten wurden auch mit Halogenlampenbeleuchtung durchgeführt (Abbildung 4.11 c). Direkt vor dem CV-Test wurde die grob polierte ZnTe-Fläche in Brom-Methanol-Lösung geätzt und in Methanol und DI-Wasser gereinigt. Der Potenzialbereich von +0,1 V bis -0,42 V wurde für eine Multi-CV-Analyse eingestellt und mit einer Abtast-rate von 20 mV/s untersucht. In Abbildung 4.32 a ist zu sehen, dass das Bleireduktionsunterpotenzial (das Minimum an der AB-Kurve) im Fall der ZnTe-Elektrode bei -260 mV liegt. Dieser Wert ist 40 mV positiver als im Fall der p-InP-Substrate (vgl. Abbildung 4.13 im Abschnitt 4.4.2). Auch die nächste Unterpotenzialbleireduktion wurde auf der mit Pb/PbSe modifizierten ZnTe-Oberfläche unter ca. -190 mV statt unter -110 mV begonnen (CD-Kurve in Abbildung 4.32 a). Der angestrebte Sättigungsbereich lag bei den beiden Stromkurven jedoch weit negativer als erwartet. Die volumenbezogene Pb-Reduktion startete beim ZnTe 30 mV negativer als beim InP und nimmt somit einen Wert von -430 mV an. Das anodische Vertexpotenzial wurde zunächst mit +0,1 V begrenzt, weil bei noch positiverer Ladung das elektrochemische Ätzen von ZnTe erwartet wurde. Dabei wurde kein Bleioxidationspeak im Bereich von +0,05 V bis +0,1 V beobachtet. Deshalb wurde vermutet, dass eine zusätzliche fotoelektrische Ladung für diese Reduktionspotenzialverschiebungen verantwortlich sein könnte. Es gibt unterschiedliche Gründe für die Entstehung einer solchen zusätzlichen Ladung der ZnTe-Substratoberfläche. Die freie Gibbs-Energie bei 298 K beträgt für Indiumphosphid -45,54 kJ [132] und für Zinktellurid -45,12 kJ [133]. Die „Nernst-Lewis-Latimer“-Umrechnung realisiert eine Verbindung zwischen der maximalen Nutzarbeit der Zellreaktion ΔG und dem Elektrodenpotenzial E :

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (4.26)$$

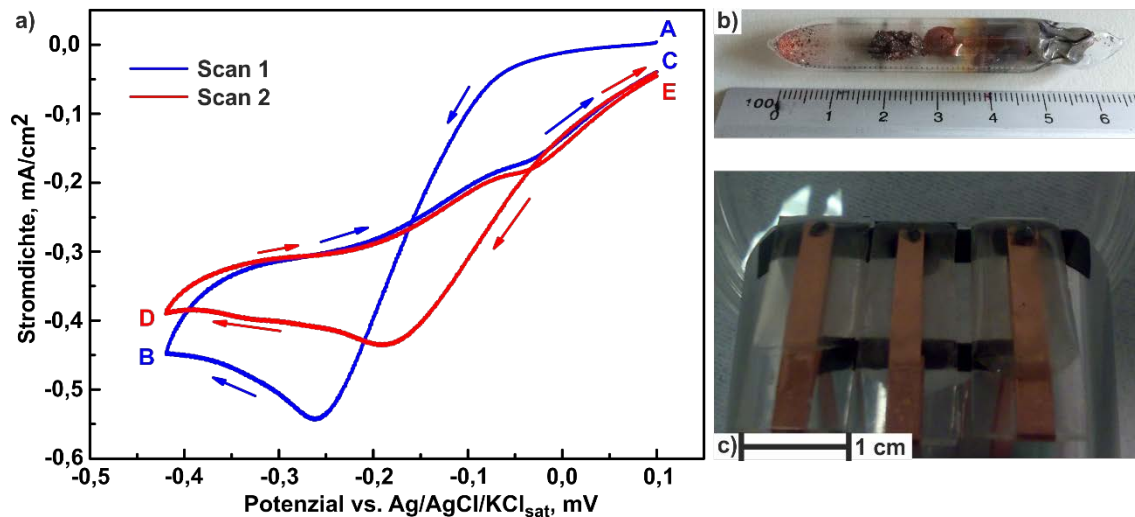


Abbildung 4.32 Zusammenfassung von Machbarkeitsprüfung der Elektroabscheidung von PbSe-Dünnschichten auf die polykristalline ZnTe-Pilotsubstrate: a) zyklische Voltammetrie eines ZnTe-Pilotsubstrats im wässrigen Arbeitselektrolyten (Potenziale sind gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode aufgenommen); b) Quarzglasampulle mit dem ursprünglichen Ar⁺-dotierten ZnTe-Polykristall; c) beschichtete ZnTe-Pilotsubstrate „Typ b“ am REM-Adapter

Hier sind F die Faraday-Konstante und z die Anzahl der Valenzelektronen (8 für InP und 6 für ZnTe). Aus der Gleichung 4.26 folgen die Elektrodenpotenziale $E(\text{InP}) = 59,00 \text{ mV}$ und $E(\text{ZnTe}) = 77,93 \text{ mV}$ gegenüber einer Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode. Die ZnTe-Arbeitselektrode wird dann im selben Elektrolyten edler erscheinen und positiver geladen als die Arbeitselektrode aus dem Indiumphosphid. Die ZnTe-Substrate werden aus diesem Grund eine zusätzliche externe Ladung vom Potentiostaten benötigen, um die Reduktion von PbSe-Edukten zu unterstützen. Diese Erkenntnis widerspricht der gemessenen Potenzialverschiebung und fordert eine andere Erklärung der Potenzialdifferenz als nur durch die elektromotorischen Kräfte [188] der Arbeitselektrodenwerkstoffe. Zu der Verschiebung kann auch die Fotospannung beitragen.

Unter gleicher Beleuchtung bilden sich auf den InP- und ZnTe-Kristalloberflächen verschiedene Fotoladungen aus. Im Fall des reinen PV-Effektes wird das ZnTe negativer als das InP geladen. Außerdem können die PbSe- und die Pb-Inseln auf der ZnTe-Oberfläche (wie die zusätzlichen Schottky-Fotodioden) eine noch komplexere laterale Verteilung des Potentials an der ZnTe-Elektrolytgrenze verursachen. Auch die Zinktellurid-Substrate sind in der aktuellen Entwicklungsphase nicht gleich. Dabei unterscheiden sie sich in der Akzeptoren-Konzentration, der Kristallstruktur und der Oberflächenorientierung von Charge zu Charge. Demzufolge konnte auch das Potential an der ZnTe-Elektrolytgrenze von Probe zu Probe unterschiedlich werden. Dies führte zu den spezifischen Komplikationen bei der Bleiselenidelektroabscheidung (Abbildung 4.33 a). Eine genaue Bestimmung und eine ausführliche Begründung des Versatzes der o. g. Reduktionspotenzialen gehen weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus und müssen in nachfolgenden Projekten untersucht werden.

Nach den ersten CV-Tests mit den ZnTe-Pilotsubstraten wurden einige Verbesserungen im UPD-Prozess eingeführt. In der Abbildung 4.33 b ist die optimierte elektrochemische Zelle präsentiert. Als Erstes wurde ein kundenspezifischer Quarzglasdrehhalskolben beschafft und die drei Elektroden bzw. die Edelgaszufuhr an das Gefäß angepasst. Im nächsten Schritt wurde eine neue Lichtquelle in der Zelle eingebaut. Eine blaue superhelle Leuchtdiode (Nichia Corp) strahlte kontinuierlich mit rd. 0,8 W/nm und mit einer mittleren Wellenlänge von 460 nm auf die Probe in der Zelle. Die LED-Lichtquelle erwärmte den Arbeitselektrolyten nicht und war wesentlich leichter zu bedienen. Weiterhin wurde festgestellt, dass das Eintauchen der ZnTe-Pilotsubstrate in den Arbeitselektrolyten unter einem negativen Schutzpotenzial zu einer unkontrollierbaren Bleikontamination der ZnTe-Oberfläche am Anfang der PbSe-Abscheidung führt. Das Einführen des ZnTe-Substrats in die Zelle unter dem Nullstrompotenzial hatte Stabilisierung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen PbSe-Schichten zur Folge.

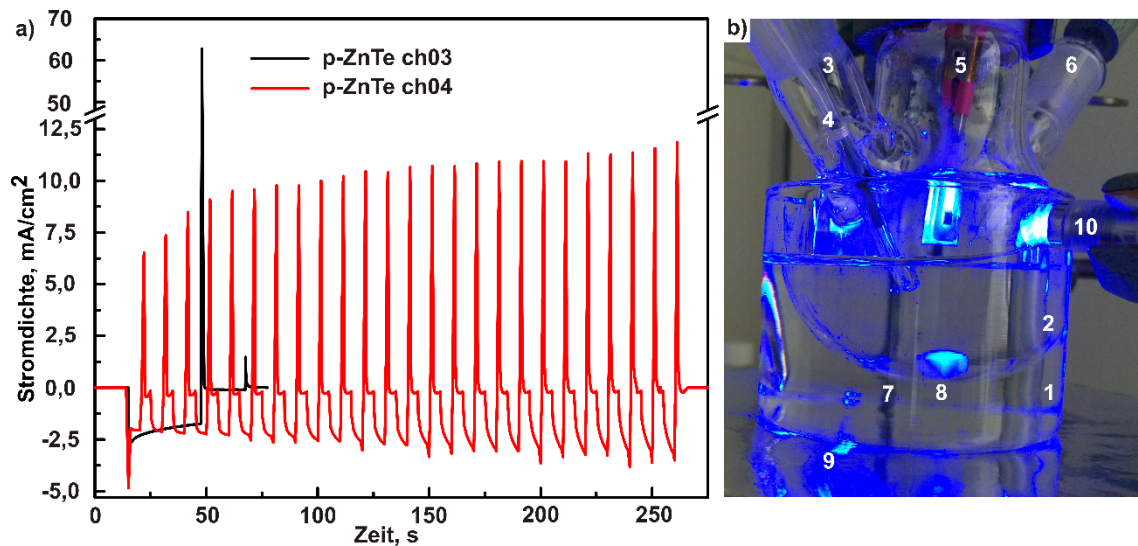


Abbildung 4.33 Repräsentative Verläufen von lichtunterstützten Wechselstromunterpotenzialabscheidungen der PbSe-Dünnschicht auf die einzelkristalline ZnTe-Substrate: a) Amperometrien der ähnlichen ZnTe-Arbeitselektroden in demselben Elektrolyten mit variierter Potenzialpulsdauer; b) die verbesserte fotoelektrochemische Zelle mit 1 – Wasserbad in Kristallisationsschale, 2 – kundenspezifischem Dreihalskolben mit wässrigem Arbeitselektrolyten, 3 – Edelgaszufuhr, 4 – Glaskarbon-Gegenelektrode, 5 – ZnTe-Substrat „Typ b“ in der Arbeitselektrodenklemme, 6 – Ag-AgCl-KCl_{sat}-Referenzelektrode mit der Salzbrücke, 7 – Thermometer, 8 – Magnetrührer, 9 – Magnetrührplatte, 10 – 460-nm-Leuchtdiode in einer Reflektorfassung; Potenziale sind gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode aufgenommen

Die weiteren CV-Tests mit den einzelkristallinen Typ-c-Substraten in der neuen Zelle zeigten, dass das Oxidationspotenzial des metallischen Bleis im Bereich von +0,1 V bis +0,3 V gegenüber der Ag-AgCl-KCl_{sat}-Bezugselektrode liegt. Der damit ermittelte Potenzialbereich wies auf ein weiteres Problem hin. Die Wechselstromabscheidungen in wenigen und relativ dauerhaften Schritten führten zu einem großen Bleiüberschuss in der PbSe-Schicht und zu kritischen Stromsprüngen bei der Bleioxidation (Abbildung 4.33 a, schwarze Kurve). Dadurch kam es zu einer Überladung des Potentiostaten und einer auto-

matischen Stromunterbrechung am Anfang der Abscheidung. Häufiges Umschalten des Arbeitselektrodenpotenzials hatte die abgeschiedene Menge des Bleis im Bleiselenid und dessen Oxidationsstrom wesentlich verkleinert. Diese Prozessänderung (Abbildung 4.33 a, rote Kurve) hat die Funktionalität des Potentiostaten stabilisiert und die Auflösung der PbSe-Dünnschichtabscheidung verfeinert. Weiterhin wurde die chemische Zusammensetzung des PbSe verbessert und die minimal reproduzierbare Schichtdicke bis zu wenigen Nanometern verkleinert. Eine langsame Erhöhung der RedOx-Stromamplitude kann mit der effektiveren Elektronenextraktion aus der wachsenden PbSe-Absorberschicht erklärt werden. Eine weitere verfeinerte Einstellung der Höhe und der Dauer von UPD-Stromimpulsen wird nur nach dem Festlegen der ZnTe-Substrateigenschaften in den nachfolgenden Arbeiten möglich.

4.7.3 Eigenschaften der p-ZnTe/PbSe-Heterostrukturen

Alle o. g. Prozessänderungen ermöglichten letztendlich jederzeit eine stöchiometrische PbSe-Schichtabscheidung auf den p-ZnTe(100)-Substraten mit den zuvor berechneten Schichtdicken. Die Bandversätzungen in den ZnTe/PbSe-Heterostrukturen waren bisher aus der Literatur nicht bekannt. Daher wurden zunächst ZnTe/PbSe-Schichtstrukturen verschiedener Dicken hergestellt und im Detail untersucht. Dabei wurde jede Abscheidung auf mindestens zwei Substraten ausgeführt und routinemäßig mit REM, EDX und EBSD analysiert. Die ersten REM-Aufnahmen zeigten, dass die Schichten dünner als 20 nm eine auf den ersten Blick inselhaft oder poröse Oberflächenstruktur besitzen.

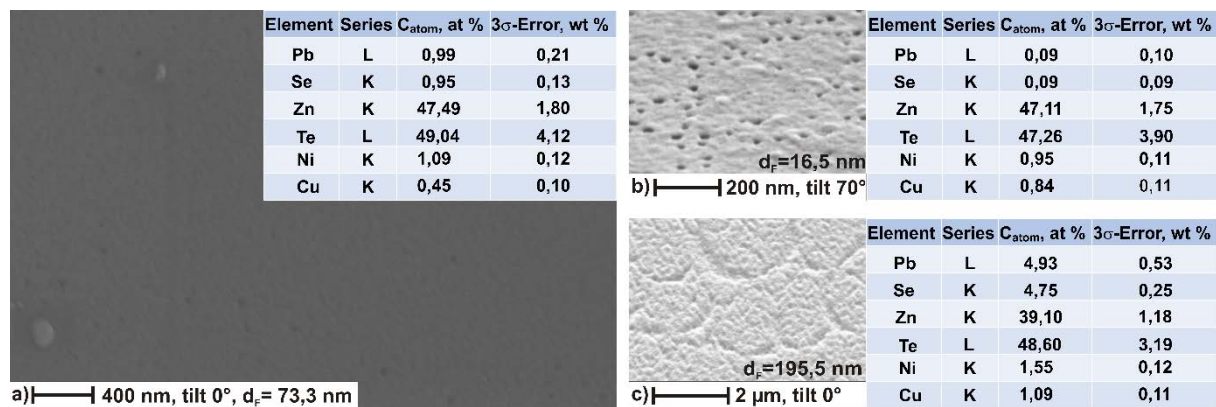


Abbildung 4.34 Zusammenfassung von Oberflächenstruktur und chemischen Zusammensetzung der PbSe-Schichten unterschiedlicher Dicke auf den p-ZnTe(100)-Substraten: a) eine Schicht mit den Poren, welche eine PbSe-Benetzung ihrer Böden aufweisen; b) eine gekippte Aufnahme der doppeltdickeren PbSe-Schicht für eine leichtere Erkennung des Porenmusters; c) noch mehr dickere PbSe-Schicht mit charakteristischem Orangenhautgrubenmuster

Bei der Untersuchung der Schichtporen im gewünschten Dickenbereich von 60 nm – 100 nm wurde ständig eine PbSe-Benetzung der Porenböden registriert (Abbildung 4.34 a). Sowohl die EDX- als auch die EBSD-Aufnahmen zeigten dabei eine Präsenz vom PbSe auf der ZnTe-Oberfläche. Solch eine Dynamik des PbSe-Schichtwachstums wurde als Folge einer effektiven Hemmung der Keimbildung durch auf der Zinktelluridoberfläche abgelagerte Cadmiumatome [85] interpretiert. In den Schichten mit

einer Dicke ab ca. 100 nm (Abbildung 4.34 b) wuchsen die letzten Poren zu, obwohl die kleinen Unebenheiten an den Porenstellen bei der Kippansicht erkennbar waren. In den abgeschiedenen PbSe-Schichten wurden regelmäßig auch die eingewachsenen Großkristalle gefunden, welche eine Höhe im Bereich von 50 % bis 200 % der mittleren Schichtdicken aufwiesen. Die chemische Zusammensetzung und die kristalline Struktur dieser „Punktschichtfehler“ waren identisch zur Dünnschichtumgebung.

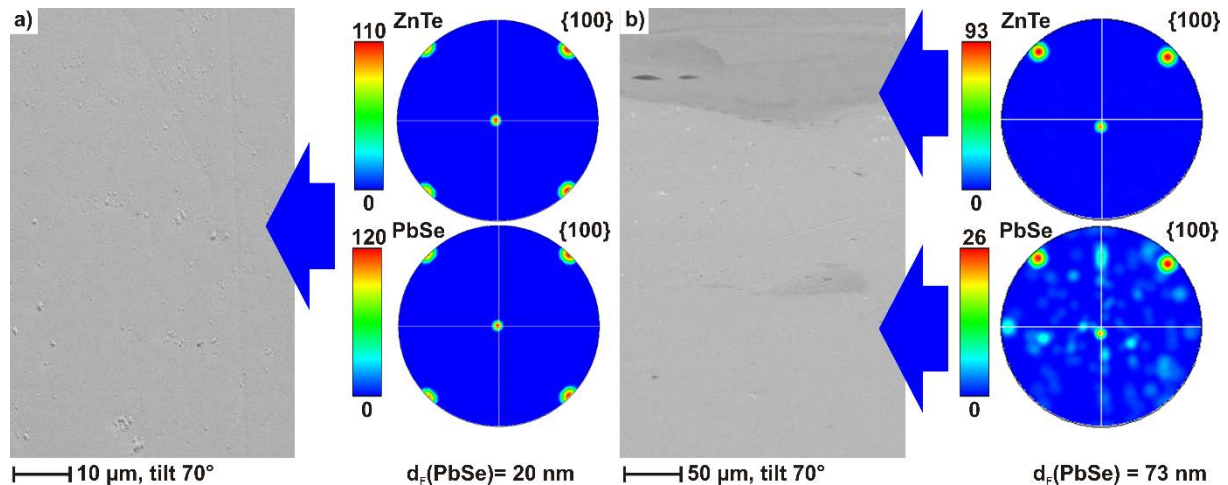


Abbildung 4.35 Vergleich der Kristallstruktur der ZnTe/PbSe-Heteroprobe mit unterschiedlicher PbSe-Schichtdicke: a) extrem dünne (noch poröse) PbSe-Schicht; b) gerade vollständig zugewachsene PbSe-Schicht

Dabei wurde vermutet, dass die ZnTe-Substratfehler wie die Ausgänge der Versetzungen oder die lokalen Schwankungen der chemischen Zusammensetzung an dem unregelmäßigen PbSe-Wachstum beteiligt waren. Einerseits können sich diese Gitterfehler unter Beleuchtung negativer aufladen und insofern die günstigeren Plätze für die Adsorption und das weitere Wachstum der ersten PbSe-Keime bilden. Andererseits können diese Defekte die Fotoladungsträger effektiver als das fehlerfreie Umgebungsvolumen zur ZnTe-Oberfläche leiten und damit mehr Ladung als die Umgebung umsetzen [85]. Außerdem können die Punkte eine vom ZnTe abweichende Gitterkonstante aufweisen, welche eine bessere Übereinstimmung zur PbSe-Gitterkonstante als zum fehlerfreien ZnTe-Kristall besitzt. Allerdings wurde in den Punktschichtfehlern ebenfalls die kristalline Struktur des Bleiselenids identisch zur Dünnschichtumgebung gefunden. Mit dem zunehmenden Dicken (bis ca. 200 nm) verflachten sich solche Hügel und Poren mit der Schichtumgebung. Diese Unebenheiten wurden dann mit der Kippaufnahme besser erkennbar (Abbildung 4.34 b). Eine weitere charakteristische Schichttextur, die sog. „Orangenhaut“, wurde in den relativ dicken Schichten regelmäßig beobachtet (Abbildung 4.34 c). Diese spezifischen Ätzgruben sind vermutlich während der anodischen Halbperioden bei der Wechselstrom-elektroabscheidung entstanden (Abbildung 4.33 a). Bei den positiven Potenzialen wurde der Bleiüberschuss in der wachsenden PbSe-Schicht regelmäßig elektrochemisch geätzt. Die Tabellen in Abbildung 4.34 zeigen, wie dieser Vorgang die chemische Zusammensetzung beeinflusst hat. In den EDX-Daten

sind jedoch nicht nur die Elemente der ZnTe/PbSe-Heterostruktur abgebildet. Eine Präsenz von Artefaktelementen wie Kupfer und Nickel ist erklärbar: Bei der Untersuchung der Kleinkristallproben und sehr dünner Schichten sind die Umgebungseinflüsse wie REM-Kamera, Positionierungsmechanik und Probenadapter jedoch unvermeidbar. Die EBSD-Analyse der frisch hergestellten Heterostrukturen zeigte dieselbe kristalline Orientierung der PbSe-Schichten (bis ca. 100 nm) sowie der p-ZnTe(100)-Substrate. Bei der Analyse wurden auch die Punktschichtfehler untersucht. Wie in der Abbildung 4.35 a zu sehen ist, haben die PbSe-Schichten dieselbe kristalline Orientierung wie die Umgebung des ZnTe-Substrats. Die integrierte Polfigur der Schicht im Zentrum besaß keinen Reflex der anderen PbSe-Phasen. Der Grenzbereich der PbSe-Schicht beinhaltete mehrere Artefakte und Schichtwachstumsfehler (Abbildung 4.35 b). Die Hauptreflexe in dieser PbSe-Polfigur deuten aber auf dieselbe Orientierung des Substrats und der Schicht hin. Obwohl die Qualität der EBSD-Aufnahme im Schichtzentrumbereich der Proben deutlich besser ausfiel, war die Untersuchung der Schichtbereichgrenze immer im Vorteil. An diesen Plätzen waren z. B. das Kalibrieren des EBSD-Systems und die Kontrolle von Substrat- bzw. Schichtoberfläche gleichzeitig möglich. Die Auswirkungen der manuellen Probenpräparation und -fixierung sind in Abbildung 4.35 b auch zu erkennen. Im Vergleich zur Abbildung 4.35 a zeigen die Polfiguren in Abbildung 4.35 b eine kleine räumliche Neigung der (100)-Substratfläche. Da die Neigung von Substrat und Schichten bis 100 nm identisch und klein war, wurden diese Heterostrukturen ohne weitere Feineinstellung der Raumposition analysiert. Bei der EBSD-Analyse von Schichten dicker als 100 nm wurde ab und zu eine Domänentextur beobachtet.

Wie oben erwähnt wurde, gab es bisher keine öffentlichen Daten über die Anordnung der Energiebänder an der ZnTe/PbSe-Grenzfläche und der weiteren Eigenschaften der ZnTe/PbSe-Heterostrukturen. Eine Feststellung des Bandversatzes an der Grenze von zwei Halbleitern ist entscheidend für die Erkennung, wie weit sich die ZnTe/PbSe-Barriere energieselektiv für die Fotolöcher auswirken wird. Daher wurden extradünne p-ZnTe/PbSe-Heterostrukturen der Dicke von 4 bis 10 nm produziert. Während der XPS-Analyse wurden zehn unterschiedliche Extraproben in den zehn Dreiprobensätzen analysiert. Dabei wurden jedes Mal fünf Messungen auf den monokristallinen ZnTe-, den PbSe-Proben und den ZnTe/PbSe-Heteroproben bei der Firma Innovent Jena e. V. ausgeführt (XPS-Anlage AXIS ULTRA^{DLD}, Kratos Analytical Ltd.). Diese Anlage wurde entweder im Elektrostatlinsen- oder im Hybridlinsenmodus mit Passenergien von 5 eV und 10 eV für die Detailspektren und 160 eV für die Übersichtsspektren betrieben. Die zugeführte Leistung der monochromen Al K_α-Röntgenquelle (1486,6 eV) mit einer Schlitzapertur betrug für die Detailspektren 225 W bzw. 300 W und für die Übersichtsspektren 150 W. Die Fläche des angeregten Messbereichs lag bei ca. 300 x 700 µm². Wie bisher wurden auch diese Proben an mindestens zwei Punkten vermessen (vgl. Abschnitt 4.5.3 für die InP/PbSe-Strukturen). Die Datenverarbeitung bzw. die weitere Analyse wurde an der EAH Jena mittels Unifit 2013 und MS Excel ausgeführt.

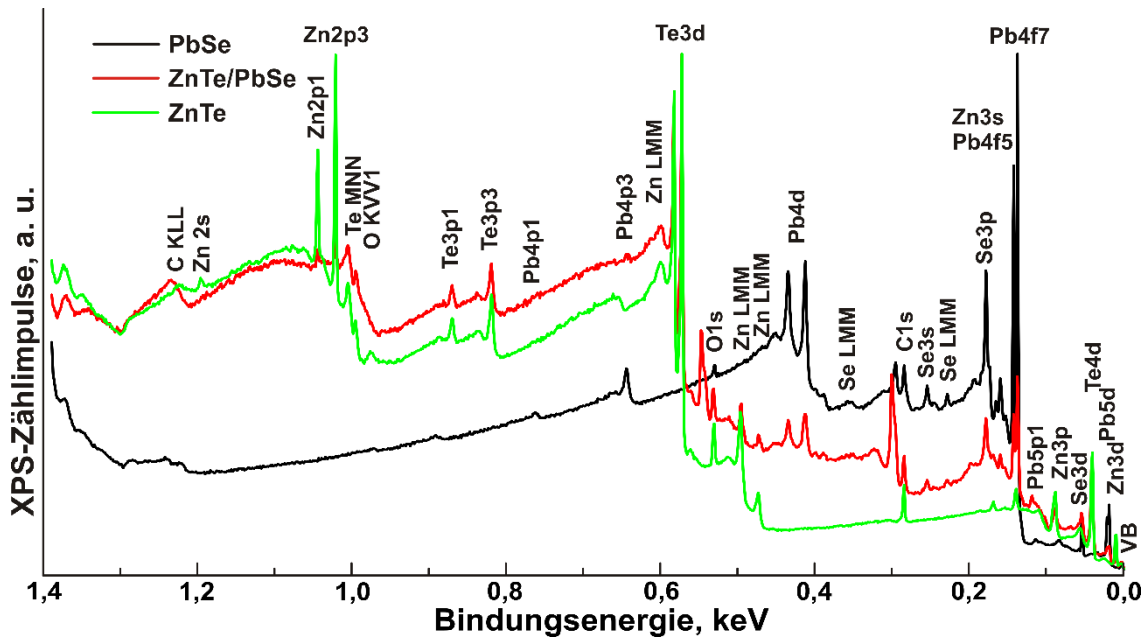


Abbildung 4.36 Repräsentative XPS-Übersichtsspektren von kristallinen ZnTe(100)- und PbSe-Proben und einer p-ZnTe/PbSe-Heterostruktur

Während der XPS-Analyse war es sehr interessant, u. a. auch festzustellen, welchen Einfluss die Cadmiumatome auf die fertige Heterostruktur ausüben könnten. Die Abbildung 4.37 zeigt einen Vergleich der Übersichtsspektren von zwei ZnTe/PbSe-Heterostrukturen. Die erste Struktur wurde in Abwesenheit und die zweite in Präsenz von Cd^{2+} -Ionen im Arbeitselektrolyten abgeschieden. Die PbSe-Schichtdicke betrug laut dem faradayschen Gesetz bei der cadmiumfreien Probe 2,2 nm und bei der cadmiumhaltigen Probe 7,2 nm. Die Übersichtsspektren zeigen sowohl in Abbildung 4.36 als auch in Abbildung 4.37 außerhalb der ZnTe- und PbSe-Linien eine leichte Sauerstoff- und Kohlenstoffkontamination der PbSe-Dünnschichten. Diese Artefakte wurden aufgrund der Ex-situ-Messungen auch vor der Studie erwartet. Da in der Untersuchung ausschließlich die chemischen Verbindungen ZnTe, PbSe bzw. die möglichen CdSe und CdTe untersucht wurden, störte diese Kontamination die XPS-Analyse nicht. Ein leichter Höhenversatz der Übersichtsspektren in den Abbildungen 4.36 und 4.37 kam durch die unabhängigen XPS-Messungen zustande. Dieses Phänomen beeinflusste die XPS-Analyse jedoch ebenfalls nicht. Die einzelnen Detailspektren wurden vor der Analyse vom Hintergrund differenziert. Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie ist in der Lage, sehr schwache Spektrallinien aufzunehmen, dadurch können die verschwindend kleinen Konzentrationen der interessierenden Werkstoffe wahrgenommen werden. In den Energiebereichen der Pb4d- und Pb4f-Dubletten wurde eine Kontaminationserkennung der PbSe-Schichten mit einzelnen Cadmiumatomen möglich. Die Intensität (ca. 1 % der Höhe des Pb-Piks) bzw. eine sehr schmale Halbwertsbreite der Cadmiumpeaks deutete auf die Annahme einer Oberflächensegregation des Cadmiums hin. Froment [85] gab jedoch an, dass die Cd-Atome an der InP-Oberfläche kontinuierlich anhaften und in der wachsenden PbSe-Schicht inkorporieren können. Bei der Analyse mehrerer ZnTe/PbSe-Heterostrukturen war die Cadmiumpräsenz immer kleiner

als 1 % oder kaum zu erkennen. Die Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit können hauptsächlich den Reinigungsprozess nach der PbSe-Abscheidung charakterisieren und führen zu der folgenden grundlegenden Konsequenz: Der Heteroübergang ist von jeder Cadmiumverbindung frei bzw. die Elektronenbandanordnung an der Stelle wird kaum von Cadmumelektronen beeinflusst. Dies hat die bisherige Frage des Einflusses von Cadmium auf den Bandversatz des ZnTe/PbSe-Übergang aus der weiteren Bandanalyse ausgeschlossen. Der Einfluss von Cadmium auf die PbSe-Bandbreite in der Schicht bzw. auf den Leitungsbandversatz am ZnTe/PbSe-Übergang konnte mit der XPS-Analyse nicht untersucht und muss in der Zukunft erforscht werden. Für die Rekonstruktion der Bandstruktur an der ZnTe/PbSe-Grenze wurden in der vorliegenden Arbeit die Tabellenwerte von Halbleiterbandlücken mit einbezogen.

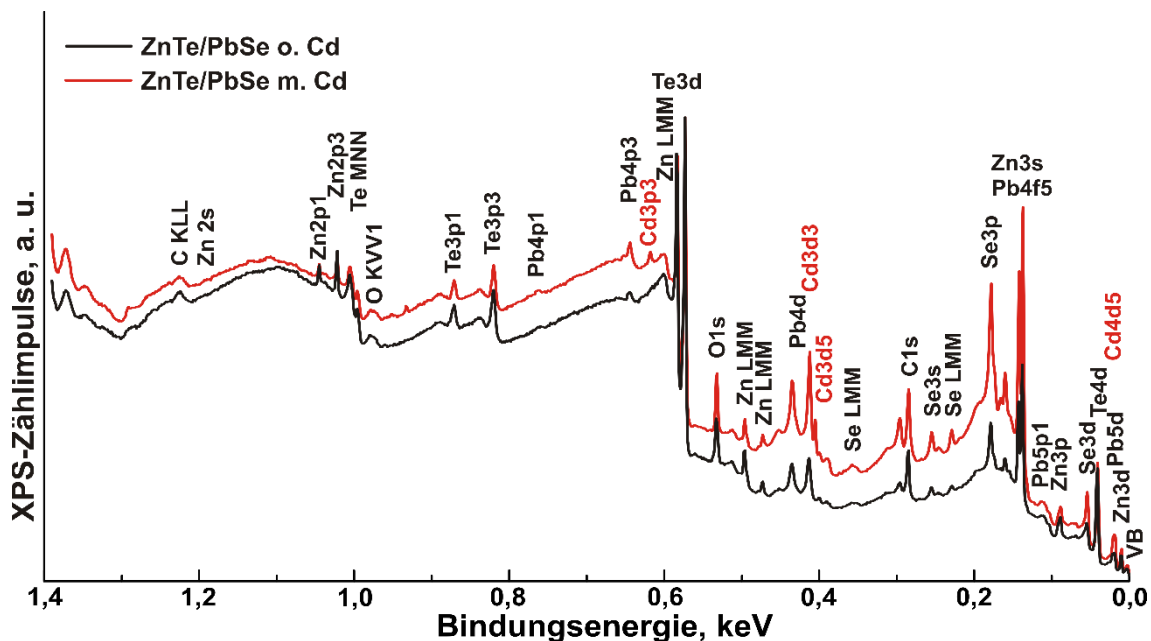


Abbildung 4.37 Repräsentative XPS-Übersichtsspektren von ZnTe/PbSe-Heterostrukturen, hergestellt mit und ohne Cd-Zusatz im Arbeitselektrolyten

Beim Kraut-Verfahren [120] ist die richtige Feststellung der Position der Valenzbandkanten entscheidend. Der Eingangswert ist jedoch stark vom Modell der Valenzbandkante abhängig. Das Unifit-Paket erlaubte bei einer polynomialen Spektrumanpassung sowohl die lineare als auch die parabolische Annäherung. Die Ergebnisse von zwei Simulationen der Valenzbandkanten in PbSe und ZnTe sind in Abbildung 4.38 a gegenübergestellt. Die Residuumspektren hatten in beiden polynomialen Anpassungen eine Amplitude nahe 1, die für eine sehr gute Anpassungsqualität spricht. Auch die Peakhalbwertsbreite der beiden Simulationsspektren der VB-Kanten war vergleichbar und deutlich geringer als 1 eV. Die E_{VB} -Werte unterschieden sich jedoch innerhalb eines Werkstoffs um weniger als 0,25 eV. Bei den Abschätzungen wurde die Konzentration der Verunreinigung laut Produktdatenblatt von 99,99 % für die PbSe-Einkristalle mit einem Wert von $1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angenommen (Alfa-Aesar / Thermo Fisher GmbH). Dieser Wert stellte eine Hälfte der bekannten intrinsischen Ladungsträgerkonzentration von

$3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im PbSe bei Raumtemperatur dar [52] und hatte dieselbe Größenordnung. Die effektiven Massen der Elektronen und Löcher in PbSe sind ähnlich [134], sodass sich das Fermi-niveau im intrinsischen Bleiselenid in der Mitte der Bandlücke befinden muss. In massivem Bleiselenid bzw. in den Schichten mit einer Dicke größer als ca. 10 nm kann die Oberflächenladungsdichte mit der Volumenladungsträgerkonzentration verglichen werden. Aus diesem Grund kann auch die Position der Valenzbandkante in realen Heterostrukturen im Bereich der halben Bandlückenbreite erwartet werden. Der Abstand, welcher mit der parabolischen VB-Kantenanpassung berechnet wurde, ergab $E_{\text{VB par}}(\text{PbSe}) = 0,20 \text{ eV}$ und lag damit näher am Wert der halben Bandlücke als bei dem linearen Anpassungsmodell $E_{\text{VB lin}}(\text{PbSe}) = -0,05 \text{ eV}$.

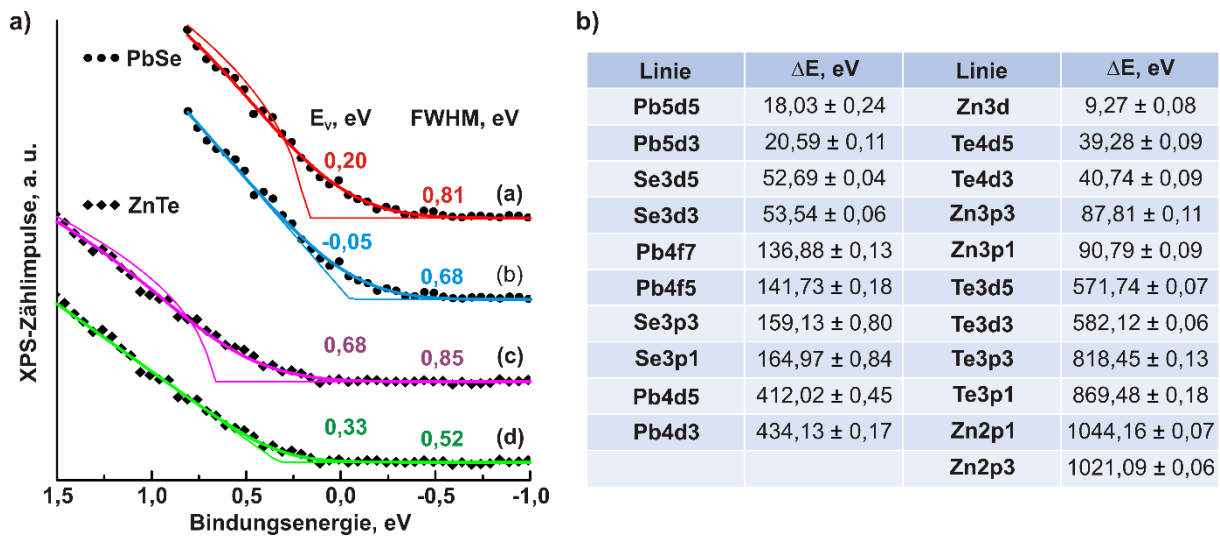


Abbildung 4.38 Elektronenorbitalanordnung in PbSe und ZnTe: a) gemittelte Experimentalspektren und Simulationen der Valenzbandkanten (EVB); b) berechnete Energieabstände ΔE zwischen den jeweiligen Rumpfniveaus und der Valenzbandkante in PbSe- und ZnTe-Monokristallen gemäß der parabolischen Bandkantenanpassung

In der Abbildung 4.38 a sind die experimentellen VB-Spektren als schwarze Punkte für PbSe- und als schwarze Rauten für ZnTe-Monokristalle dargestellt, die Simulationsergebnisse der VB-Kanten sind als dünne Linien cyanfarben für PbSe, grün für ZnTe (lineare Approximation) und rot für PbSe bzw. magentafarbig für ZnTe (parabolische Approximation) abgebildet und die polynomialen Anpassungen der VB-Kanten auf Basis dieser zwei Annäherungen werden durch dicke Linien der jeweiligen Farben an den entsprechenden Spektren verdeutlicht. Auch in ZnTe wurde aufgrund der relativ großen Spin-Bahnaufspaltung (0,9 eV) [135] im Valenzband die parabolische Bandkantenanpassung als genauer gegenüber der linearen Variante festgestellt. Aufgrund der früheren (vgl. Abschnitt 4.5.3) und der neuen XPS-Daten wurden die Energieabstände der Valenzbandkanten von zehn Rumpfniveaus in Bleiselenid und von elf Rumpfniveaus in Zinktellurid berechnet. In Abbildung 4.38 b wurden die Energieabstände der einzelnen Rumpfniveaus von den jeweiligen Valenzbändern über mehrere unabhängige Messungen gemittelt. Dabei wurden jeweils 258 Messungen für cadmiumfreie bzw. 381 Messungen für cadmiumhaltige ZnTe/PbSe-Heterostrukturen ausgeführt. Bei der statistischen Analyse befanden sich

95 % der Messwerte innerhalb des jeweiligen Konfidenzintervalls. Die Bandversätze ΔE_V in der Abbildung 4.39 wurden über alle Paare der Rumpfniveaus (Abbildung 4.38 b) für jeden Heteroübergangstyp berechnet. Die statistische ΔE_V -Verteilung lag für alle drei Typen ziemlich nahe an der Normalverteilung (Balkendiagramme in Abbildung 4.39). Dies deutet auf eine Zufälligkeit der einzelnen ΔE_V -Abweichungen hin, weil jede Abnormalität einen systematischen Fehler bedeuten würde. Diese Prüfung diene bei der Analyse zur Erkennung der richtigen Identifizierung der einzelnen spektralen Komponenten. Die Valenzbandversätze der Heterostrukturen, welche in der Präsenz ($\Delta E_V = 0,272$ eV) bzw. Abwesenheit ($\Delta E_V = 0,246$ eV) der Cd^{2+} -Ionen hergestellt wurden, befinden sich innerhalb des experimentellen Unsicherheitsbereiches (Abbildung 4.39 b, c).

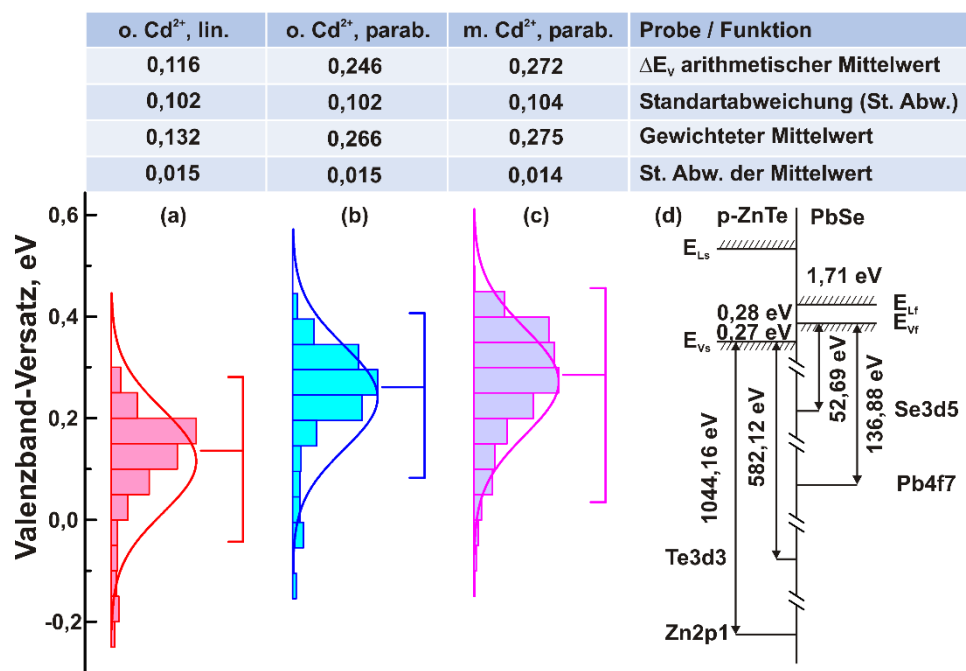


Abbildung 4.39 Vergleich der berechneten Valenzbandversätze am ZnTe/PbSe-Übergang: a) hergestellt ohne Cd^{2+} , linear angepasst; b) hergestellt ohne Cd^{2+} , mit Quadratwurzelfunktion angepasst; c) hergestellt mit Cd^{2+} , mit Quadratwurzelfunktion angepasst; d) Bandkantenrekonstruktion am ZnTe/PbS-Heteroübergang gemäß Quadratwurzelapproximation der VB-Kante

Die oben dargestellten Daten können das bekannte Modell des elektrochemischen PbSe-Wachstums nach Froment [75, 79, 85] jetzt auch für die ZnTe-Kristallsubstrate bedingt bestätigen. Außerdem untermauert diese Beobachtung die oben begründete Schlussfolgerung, dass der ZnTe/PbSe-Heteroübergang kaum von den Cadmiumverbindungen beeinflusst wird. Die gesammelten Analysedaten wurden für eine Abbildung der E_v - und E_L -Bandkanten in beiden Halbleitern innerhalb einer Heterostruktur benötigt. Gemäß der rekonstruierten Bandanordnung (Abbildung 4.39 d) wurde die Typ-I-Bandanpassung am ZnTe/PbSe-Heteroübergang festgestellt. Der Valenzbandversatz $\Delta E_v = 0,27 \pm 0,05$ eV an der PbSe/ZnTe-Grenzfläche weicht stark von dem durch die Anderson-Regel berechneten Wert (0,7 eV) ab. Der Leitungsbandversatz von $\Delta E_L = 1,71 \pm 0,05$ eV wurde mittels der Tabellenwerte zu den Bandlücken der beiden Halbleiter berechnet.

Der Bandversatz in den Heterostrukturen ist sehr empfindlich gegenüber den Herstellungsparametern. Beispielsweise kann bei einer Hochtemperaturherstellung (Sputtern, CVD, Sublimation, Tempern u. a.) nach der Abkühlung im Heteroübergang eine Druck- bzw. Zugspannung an der Grenzfläche entstehen. Diese Spannung beeinflusst sämtliche Parameter wie Valenzbänderpositionen, Bandlückenbreiten, Ladungsträgerbeweglichkeiten und andere Eigenschaften der beiden Halbleiter. Außerdem verläuft eine Interdiffusion der heterokontaktierten Materialien umso leichter, je höher die Herstellungstemperatur wird. Die analysierten Strukturen wurden stattdessen unter $T = 296 \pm 2 \text{ K}$ sowohl hergestellt als auch vermessen. Dadurch sind die hier analysierten XPS-Messdaten von allen o. g. Nachteilen frei. Dies erhöht die Bedeutung der oben präsentierten Bandanpassungen für die Grundlagenforschung des Heteroübergangs zwischen ZnTe und PbSe. Aus der hier diskutierten Analyse der besetzten elektronischen Zustände in den einzelnen Heterostrukturen (s. auch Abschnitt 4.3.1) resultierte eine Rekonstruktion der gesamten Bandanordnung in der ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostruktur. Das Banddiagramm der Doppelheterostruktur zeigt beiderseits zwei stark asymmetrische ZnTe/PbSe- und PbSe/ZnO-Heteroübergänge vom Typ I (Abbildung 4.40 c). Sowohl die Valenzband- als auch die Leitungsbandversätze bilden in dieser Heterostruktur die nützlichen Energiebarrieren für eine HC-Solarzelle. Eine solche Bandanordnung muss, wie es im Abschnitt 2.4 vorhergesehen wurde, die niederenergetischen Ladungsträger in den PbSe-Bändern sperren. Die hochenergetischen Zustände bleiben in den Halbleitern beiderseits vom Absorber bis zu dem jeweiligen Vakuumniveau der Elektronen offen. Aus diesem Grund wurden die energiewirksamen Kontakte (ESC) als „quasihalbunendlich“ bezeichnet. Die erhaltene Bänderasymmetrie muss eine vom Leitfähigkeitstyp des energiewirksamen Kontakts abhängige Übertragung der heißen Ladungsträger zu den Solarzellenkontakten unterstützen.

4.7.4 Herstellung der p-ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostrukturen

Die erste Erfahrung zur Erzeugung und Verbesserung des strukturierten ZnO-Frontkontakts wurde bereits bei der Beschichtung von einzelnen PbSe-Schichten (vgl. Abschnitt 4.3) bzw. InP/PbSe-Heterostrukturen (vgl. Abschnitt 4.6) gesammelt. Der neue Solarzellenprototyp wurde auf Basis einer ZnTe/PbSe-Heterostruktur hergestellt. Eine der Proben verfügte über eine heteroepitaktische Absorberschicht mit einer Dicke von 20 nm. Diese Heterostruktur wurde wie die anderen ZnTe-Proben Typ c nach der PbSe-Abscheidung mit dem transparenten ZnO-Frontkontaktpaket (Isolator-TCO) beschichtet. Die Parameter für das Zinkoxid-Sputtern wurden von früheren Experimenten übernommen (vgl. Abschnitt 4.2). Die Dauer des Sputtern wurde entsprechend der Schichtdicke von 2 nm bis 4 nm für isolierendes i-ZnO bzw. von 100 nm bis 150 nm für leitendes n-ZnO eingestellt (Abbildung 4.8 im Abschnitt 4.2). Die leitende ZnO:Al-Schicht wurde dabei mit der gleichen Netzmaske (Edelstahl-Gaze, Drahtstärke 130 μm und Zellenfläche $500 \times 500 \mu\text{m}^2$) wie bei der Herstellung von InP/PbSe/ZnO- und PbSe/ZnO-Proben strukturiert. Die losen ZnTe/PbSe-Heterostrukturen wurden auf einer massiven Cu-Platte mit dem Kapton-Klebeband an zwei PbSe-freien ZnTe-Ecken fixiert. Die Hartmaske wurde von

oben auf die Probe angelegt, sodass sich die Probe komplett innerhalb der Maskenapertur befand. Die beiden Kapton-Streifen gewährleisteten bei der Probenbefestigung gleichzeitig auch einen Abstand $\leq 60 \mu\text{m}$ zwischen der empfindlichen PbSe-Schichtoberfläche und den Edelstahldrähten. In der Abbildung 4.40 a ist ein Feld der lateral strukturierten n-ZnO-Frontkontakte leicht zu erkennen. Auf dem PbSe-Absorber (Abbildung 4.40 a, Kreis in der Mitte) befinden sich ca. 20 Subzellen. Während des Sputterns entstanden auf der restlichen ZnTe-Kristalloberfläche auch einige ZnTe- und ZnTe/ZnO-Bereiche. Diese Stellen auf dem Prototyp wurden beim Vergleich der Eigenschaften der ZnTe/PbSe/ZnO-, der Ag/ZnTe- und der ZnTe/ZnO-Heterostrukturen sorgfältig vermessen.

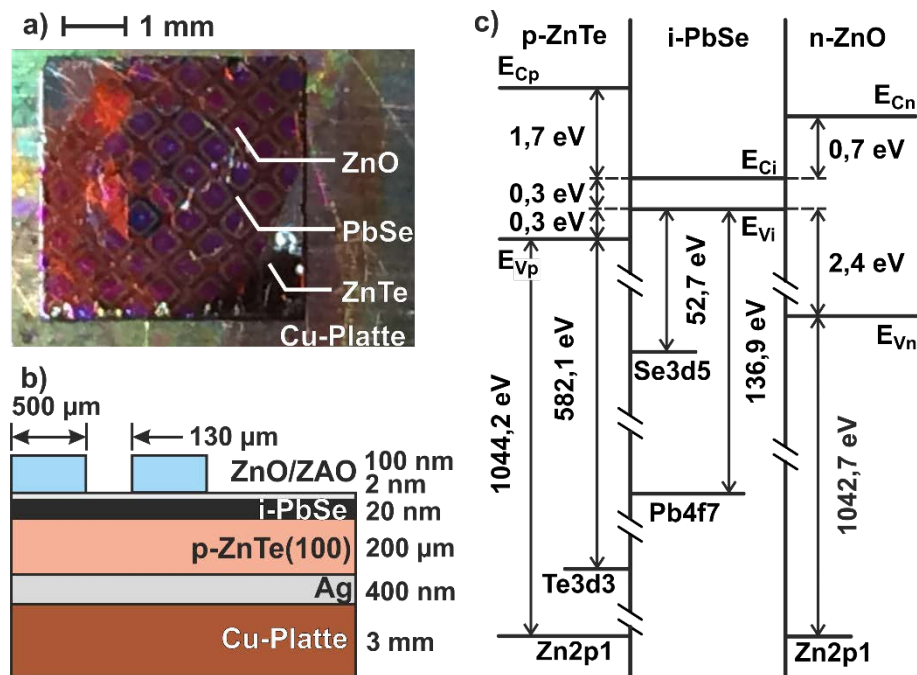


Abbildung 4.40 Zusammenfassung von Merkmalen des zweiten Prototyps der HC-Solarzelle: a) Draufsicht; b) Schichtstruktur; c) rekonstruierte Bandanordnung in der p-ZnTe/i-PbSe/n-ZnO-Doppelheterostruktur

Die o. g. heteroepitaktische Probe wurde während des ZAO-Sputterns unerwartet mit der massiven Kupferplatte fest verbunden. Dabei entstand zwischen der Ag/ZnTe-Struktur und der Cu-Platte ein Kontakt, welcher überraschend gute elektrische und thermische Leitfähigkeit aufwies. Eine solche elektrische und thermische Kontaktierung der Probe wurde bei der Herstellung für die nächsten Technologieschritte geplant. Da diese Fertigungsschritte gespart wurden, bekam die Probe auf den Abbildungen 4.40 a und b sofort nach der ZnO-Zerstäubung den Namen „Prototyp № 2“ und wurde dann unter diesem Namen weiter untersucht.

4.7.5 Elektrooptische Eigenschaften der p-ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostrukturen

Die p-ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur war vor der komplexen Analyse ihrer elektrooptischen Eigenschaften vollständig unbekannt. Daher weicht die tatsächliche Reihenfolge der ausgeführten Messungen von der Reihenfolge ihrer „strukturierten“ Vorstellung in dem Abschnitt ab: Die Hellenkennlinien (Abbildung 4.43) wurden vor den Dunkelenkennlinien (Abbildung 4.42) aufgenommen und die

Quanteneffizienzanalyse (Abbildung 4.41) wurde abschließend ausgeführt. Außerdem war die hergestellte Doppelheterostruktur relativ sensibel gegenüber den mechanischen Ansprüchen und einzelnen Subzellen verschlissen während der Messungen. Das führte letztendlich zum Ausfall einiger Subzellen aus der vollständigen optoelektrischen Analyse. Die Abbildung 4.41 stellt einen Vergleich der Quantenausbeute in den p-ZnTe/PbSe/ZnO- und den p-ZnTe/ZnO-Heterostrukturen dar. Die Grundlagen dieser Analyseverfahren wurden bereits im Abschnitt 3.4.2 erläutert. Der zweite Solarzellenprototyp wurde nach dem Messprinzip unter zwei Lichtstrahlen platziert. Die konstante monochrome Biasbeleuchtung (1885 nm) hatte die Ladungsträger selektiv im 20-nm-PbSe-Absorber angeregt. Die ZnO-Schicht und das ZnTe-Substrat sind für die Wellen in dem Längenbereich transparent. Die modulierte Abtastbeleuchtung wurde von einer Halogenlampe ausgestrahlt und mittels eines VIS/NIR-Monochromators mit einer Abtastrate von 10 nm spektral variiert. Die selektive Kontaktierung zu den Subzellen (Kleimbild in Abbildung 4.41) wurde ähnlich wie in Abbildung 4.43 a durchgeführt. Eine gefederte Kupferdrahtmessspitze mit einem Durchmesser von 0,08 mm kontaktierte die Prototypsubzelle oben.

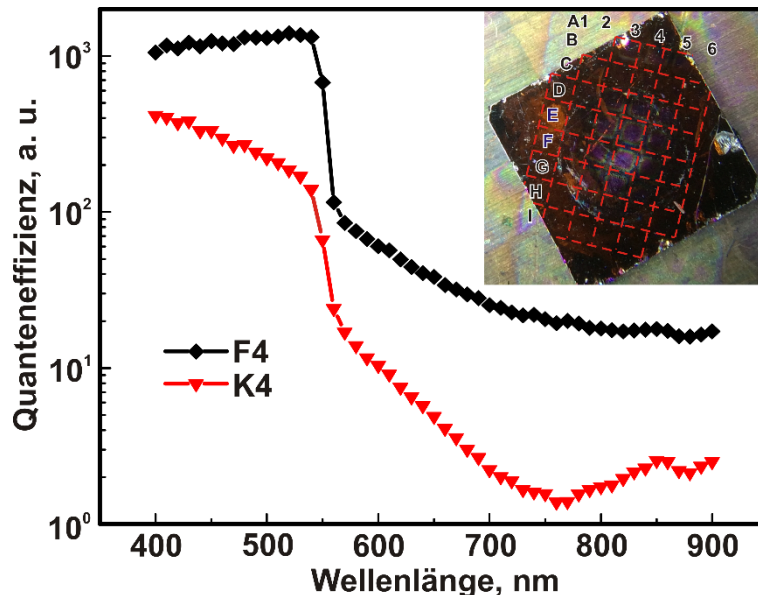


Abbildung 4.41 Vergleich der Quanteneffizienzen von einer ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostruktur (Subzelle F4) und einer ZnTe/ZnO-Heterostruktur (Referenzzelle K4) bei einer relativ schwachen Beleuchtungsintensität. Kleinbild: Subzellenmessanordnung im zweiten Prototyp

Eine an der Kupferplatte angelötete Litze sicherte einen auf Dauer stabilen Rückkontakt zu allen Prototypsubzellen. Die spektralselektive Oberflächenfotospannung wurde mit einem Lock-in-Verstärker aufgenommen und abschließend in die Quanteneffizienz (QE) konvertiert. Die schwarze Kurve in Abbildung 4.41 bildet die Quantenausbeute der Subzelle F4 der vollständigen ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur ab. Das rote Spektrum präsentiert die Vergleichsdaten einer Subzelle K4 der ZnTe/ZnO-Referenzheterostruktur. Die beiden Spektren demonstrieren eine zusätzliche Generation der Ladungsträger im ZnTe, bevor die Absorptionsgrenze bei 560 nm erreicht wird. Eine relativ schwache Signalintensität im VIS-Bereich kann nicht nur mit der relativ schwachen Intensität der Halogenlampe, sondern

auch mit Schäden beim ZnO-Sputtern begründet werden. Einen indirekten Hinweis für die zweite Begründung gibt die unterschiedliche Neigung der QE-Spektren bis 550 nm. Das interessanteste Ergebnis ist jedoch im Infrarotbereich zu finden. In diesem Bereich zeigte die vollständige Subzelle F4 eine mindestens um eine Größenordnung höhere Quantenausbeute als die Referenzzelle K4. Dies bestätigt die Existenz und die PV-Funktionalität einer 20-nm-Absorberschicht innerhalb der ZnTe/PbSe/ZnO-Doppelheterostruktur im zweiten Prototyp [50]. Die Hellkennlinienmessungen (s. Abbildung 4.43 a) zeigten, dass durch die einfachen gefederten Kupferdrahtmessspitzen schlecht wiederholbare Kontakte entstehen. Außerdem wurde vermutet, dass ein Punktkontakt mit einem Durchmesser von 0,08 mm von der Messspitze zur ZAO-Schicht und der selbstständig entstandene Cu/Ag/ZnTe-Rückkontakt die IV-Messdaten stark beeinflussen. Zusammen mit dem lateralen Widerstand der ZnO-Dünnschicht kann der Rückkontakt für einen hohen Serienwiderstand der Subzellen verantwortlich sein. Weiterhin wurde festgestellt, dass die dünne scharfe Messspitze offenbar die Subzelle F4 (Abbildung 4.42 b) und wahrscheinlich auch die anderen Subzellen zerkratzt hat. Die Kontaktierung zu den Subzellen wurde bei den Dunkelkennlinienmessungen innerhalb der bereits beschriebenen Dreileitungsmethode (vgl. Abschnitt 3.1) relativ verbessert. Die Dunkelkennlinien wurden an denselben Prototypsubzellen gemessen (Abbildung 4.40 a und Einsatz in Abbildung 4.42 b). Gleich danach wurde auch der Rückkontakt (Cu/Ag/ZnTe) der Subzellen charakterisiert. Dabei wurde eine dünne und scharfe Kupferdrahtspitze durch zwei versilberte Kupferdrähte mit stumpfer Spitze und einem Durchmesser von 0,4 mm ersetzt (Abbildung 4.42 a). Hier sind die Messspitzen P2, P3 bzw. der Lötkontakt P1 zum SC-Prototyp 1 unter dem Mikroskopobjektiv 2 zu erkennen. Strom fließt zwischen den Kontakten P1 und P2 und zwischen den Kontakten P2 und P3 wurde ein Spannungsabfall gemessen. Die Dunkelkennlinien der funktionsfähigen Subzellen sind in Abbildung 4.42 b dargestellt, das kleine Bild zeigt die Messkarte der Subzellen. Die Dunkelkennlinien der beschädigten Subzellen werden in Abbildung 4.42 c präsentiert. Die Kennlinien des Cu/Ag/ZnTe-Rückkontakts der jeweiligen Subzellen sind in Abbildung 4.42 d abgebildet. Die neuen gefederten Messspitzen kontaktieren die Subzellen mit den abgerundeten Enden wesentlich sanfter, jedoch auch nicht immer ohne Schäden (Abbildung 4.42 b). Die Dunkelkennlinien „G5 a“ und „G5 b“ wurden auf derselben Subzelle G5 aufgenommen. Am Beispiel der Kurven ist zu erkennen, wie eine erneute Kontaktierung der Messspitzen die Kennlinie derselben Subzelle beeinflusst hat. Aus diesem Grund wurden die Aufnahmen der Dunkelkennlinie von der jeweiligen Subzelle mehrmals mit den erneuten Kontaktierungen wiederholt, um den Einfluss des eventuell schlechten Kontakts auszuschließen. Die Messdaten wurden nur dann akzeptiert, wenn zwei aus drei Messungen gleiche Ergebnisse lieferten, und dann gemittelt und durch die Subzellenfläche $0,0025 \text{ cm}^2$ normiert. Die geschätzte obere Fehlergrenze lag bei den berechneten Werten bei ca. $\pm 2,5 \%$. Die verbesserte Kontaktierung hatte auch die Erkennung der früher beschädigten bzw. unbeschädigten Subzellen (Abbildung 4.42c) ermöglicht.

Wenn die funktionsfähigen Subzellen über eine nichtlineare Kennlinie verfügen, sind die Kennlinien der beschädigten Subzellen im Gegenteil ganz stark linearisiert. In der Abbildung 4.42c sind für einen Vergleich zwei Kennlinienpaare der benachbarten Subzellen F4 bis F6 und E3 bis E5 zusätzlich angegeben. In Abbildung 4.42 c ist auch leicht zu erkennen, dass die Dunkelstromdichte der beschädigten Subzellen bis zu einer Größenordnung stärker als die Stromdichte der unbeschädigten Subzellen sein kann. Bei der Analyse lassen sich die Dunkelkennlinien zwar mit dem einfachen Einzeldiodenmodell (Gleichung 1.1.1 a) beschreiben, das Modell benötigte jedoch jedes Mal die unterschiedlich großen und immer noch irrationalen ($n \gg 1$) Idealitätsfaktoren. Dieses Ergebnis deutet auf die unbekannten Komponenten in den Dunkelkennlinien (Abbildung 4.42 b) hin.

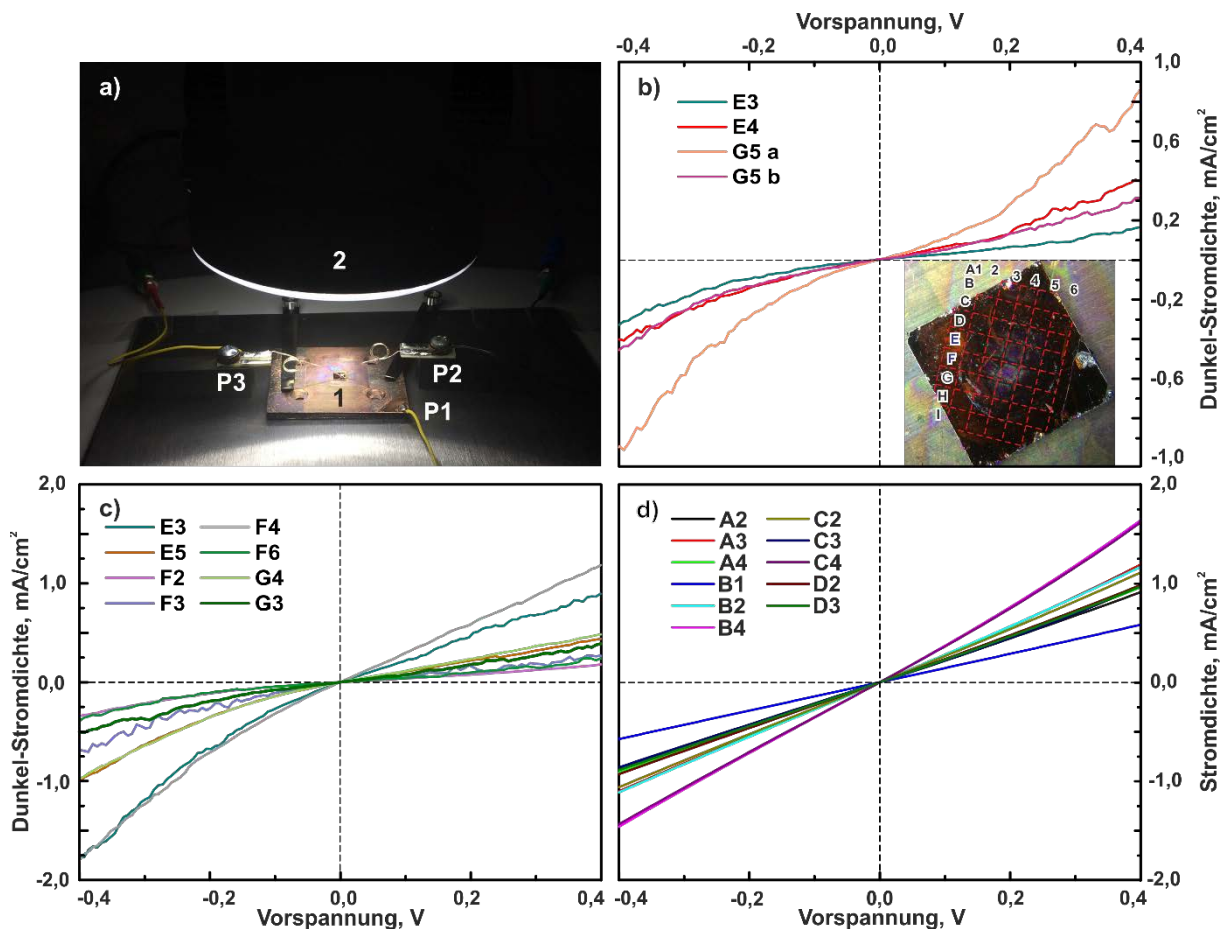


Abbildung 4.42 Repräsentative Aufnahmen von Dunkelkennlinien des zweiten Prototyps der HC-Solarzelle: a) Draufsicht auf den mit drei Leitungen kontaktierten Prototyp; b) und c) Dunkelkennlinien unterschiedlicher Subzellen; d) Rückkontaktkennlinien der einzelnen Prototypsubzellen

Die Untersuchung der Dunkelkennlinien begründet einen starken Bedarf an einer besseren flächigeren Kontaktierung zur ZnO-Schicht, beispielsweise mit einer interdigitalen oder ringförmigen Metallschicht. Nach der Umschaltung der drei Messleitungen wurden unter denselben Einstellungen auch die Rückkontakte der jeweiligen Subzellen charakterisiert (Abbildung 4.42 d). Obwohl der Rückkontaktwiderstand zwischen 80 k Ω und 280 k Ω schwankte, lagen die meisten Messwerte nahe zum Mittelwert bei 155 k Ω . Dies spricht für eine gute Wiederholbarkeit der Messungen. Der Rückkontakt verfügte

zwar über eine lineare Kennlinie, sein hoher Übergangswiderstand musste jedoch in den folgenden Prototypen wesentlich verkleinert werden. In den Draufsichten des zweiten Solarzellenprototyps in den Abbildungen 4.40 bis 4.42 ist der dünne PbSe-Absorber in der ZnTe-Kristallmitte fast kaum zu erkennen. Trotz seiner schwachen Absorption im sichtbaren Bereich wurden deutlich unterschiedliche Hellkennlinien an ZnTe/PbSe/ZnO-Subzellen und an ZnTe/ZnO-Vergleichszellen gemessen.

Am 26.08.2015 um 15:00 Uhr MEZ wurde die Beleuchtungsbedingung gemäß 1,5 AM registriert und entschieden, den gerade frisch hergestellten zweiten HC-Solarzellenprototyp unter natürlichem Sonnenlicht zu charakterisieren. Die Datenerfassung verlief mit einer Auflösung $\pm 10 \mu\text{V}$ für Spannung und $\pm 100 \text{ nA}$ für Strom. Die Beleuchtungskontrolle verlief dabei kontinuierlich mittels einer kalibrierten Referenzsolarzelle (Typ RS-OD-1; Institut für Solartechnologien GmbH). Der zweite Prototyp wurde am Rückkontakt durch die Kupferplatte mit dem Digitalmultimeter verbunden (Abbildung 4.40 b). Bei den Hellmessungen wurden die einzelnen Subzellen mit einer beweglichen Kupfermessspitze ($\varnothing 0,08 \text{ mm}$) individuell kontaktiert (Abbildung 4.43a). Das Sonnenlicht wurde mit einer Linse ($\varnothing 61 \text{ mm}$, $f = 145 \text{ mm}$) unterschiedlich scharf auf die Subzellen konzentriert. Dabei wurde an den Subzellen eine Sonnenlichtintensität unterschiedlicher Stärke erreicht. Die aktuelle Prototyptemperatur wurde mit einem Thermopaar auf der Kupferplatte in einer unmittelbaren Nähe zum zweiten Prototyp mit der Auflösung $\pm 1^\circ\text{C}$ gemessen. Die Prototypsubzellen zeigten unter der Beleuchtungsintensität einer Sonne eine mit der Thermospannung vergleichbare Leerlaufspannung im Wert von 25 mV. Bei der Intensität von 15 Sonnen stieg diese auf 180 mV an. Die Leerlaufspannung der ZnTe/ZnO-Struktur unter einer Sonne lag nur bei 7 mV und bei 15 Sonnen hat sich erhöht bis 65 mV.

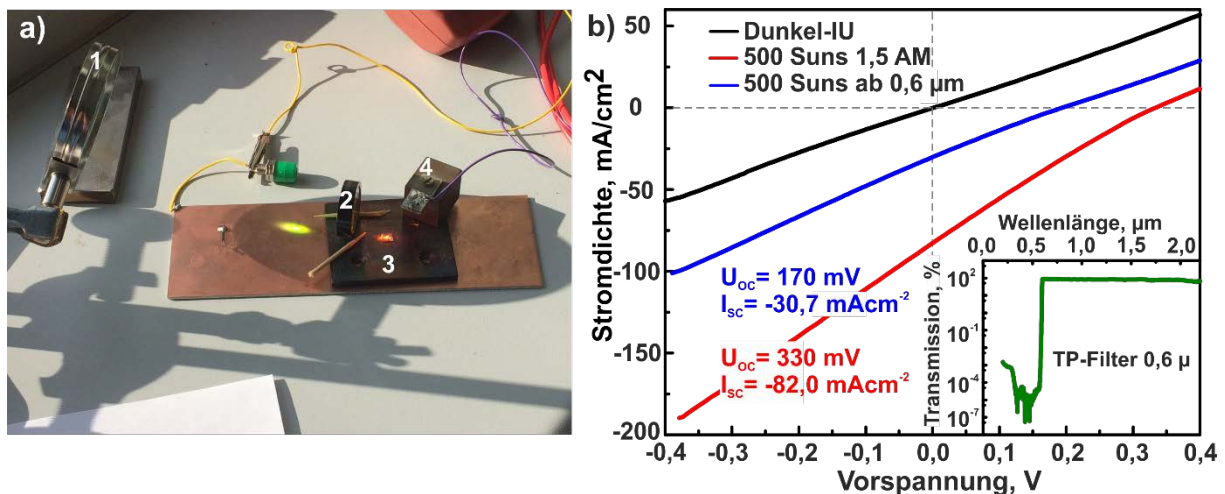


Abbildung 4.43 Vermessung des zweiten Prototyps der HC-Solarzelle unter Raumtemperatur und natürlicher Sonnenbeleuchtung: a) Messanordnung bei der Kennlinienaufnahme; 1 – Sammellinse, 2 – Tiefpassfilter, 3 – massive Kupferplatte mit Solarzellenprototyp, 4 – Federmessspitzenhalter; b) Dunkel- und Hellkennlinien der Subzelle E3; Kleingrafik: Transmissionsspektrum des angewandten Tiefpassfilters [50]

In der Abbildung 4.43 b sind die IV-Kennlinien einer ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostruktur (Subzelle E3) im Dunkeln unter dem ca. 500-fach konzentrierten „vollspektralen“ Sonnenlicht und unter ab 600 nm

filtriertem 500-fach konzentriertem Sonnenlicht verglichen. Bei der Luftmasse 1,5 AM beträgt die Bestrahlungsstärke des Sonnenlichts $\mathfrak{I}_{1S} = 100 \text{ mW/cm}^2$. Ihre Schwankung ist bei der diskutierten Messungen verschwindend klein und kann daher vernachlässigt werden. Unter einer 500-fachen Konzentration wird die Bestrahlungsstärke in einem Spot einen konstanten Wert von $\mathfrak{I}_{500S} = 50 \text{ W/cm}^2$ erreichen. Die Hellkennlinien in der Abbildung 4.43 b ermöglichen eine Abschätzung der PV-Effizienz von Prototypsubzellen. Bei einer „vollspektralen“ Beleuchtung (rote Kennlinie in Abbildung 4.43 b) wurden die Leerlaufspannung 330 mV und die Kurzschlussstromdichte 82 mA/cm^2 an einer zentralen Subzelle (Abbildung 4.42 b, Kleinbild) gemessen. Die Kennlinien wurden mit einer Auflösung $\pm 10^{-5} \text{ V}$ für die Spannung und $\pm 10^{-9} \text{ A}$ für den Strom aufgenommen. Der größte Fehlerbeitrag bei der Stromdichteberechnung ging auf die Vermessung der Subzellenfläche zurück. Der Fehlerwert verblieb jedoch innerhalb der Messungen an jeder Subzelle konstant. Die Kennliniendaten wurden mindestens 100-mal genauer erfasst. Aus dem Grund scheint die Ergänzung von Kennlinien mit den Fehlerbalken als entbehrlich. Anhand der Messdaten lassen sich nur sehr geringe Ausgangsleistungsdichten berechnen. Diese Ergebnisse deuten auf ein starkes Verbesserungspotenzial des untersuchten Prototypstrukturaufbaus hin. Pfade für Weiterentwicklung der hier geforschten Solarzellen werden im Abschnitt 5 diskutiert.

Kennlinien in Abbildung 4.43 b scheinen stark linearisiert zu sein. Bei der nachfolgenden Dunkelstromanalyse zeigten dieselben Subzellen E3 und E4 die leicht erkennbaren nichtlinearen Kennlinien. Weiterhin wurde die Hellkennlinie der Subzelle E3 bei einer gestiegenen Lichtintensität vom Schnittpunkt ihrer Dunkelkennlinie ($V = 0$ und $I = 0$) nach rechts unten verschoben. Dies bedeutet einen negativen Fotostrom bei einer positiven Vorspannung und schließt das ohmsche Verhalten der Subzelle aus. Abschließend wurde in dem Experiment (Abbildung 4.43 a) zwischen der Sammellinse und der Prototypsolarzelle ein Tiefpassfilter (FEL0600; Thorlabs Inc.) platziert. Ohne Filter wurde ein Teil des natürlichen Sonnenspektrums im ZnTe-Substrat absorbiert, was einen zusätzlichen Fotostrom in der Prototypsolarzelle generiert. Dadurch kann der PV-Effekt im ZnTe die Hellkennlinienmessung „verfälschen“. Wenn das Sonnenspektrum oberhalb der Absorptionskante des ZnTe (550 nm) abgeschnitten wird, stammt der Hauptbeitrag in der Solarzellenleistung nur von den Ladungsträgern aus dem PbSe-Absorber. Auch unter der gefilterten Beleuchtung funktionierte die Prototypsolarzelle (Abbildung 4.43 b, blaue Kennlinie) weiterhin und wiederholbar. Bei einer Intensität von 500 Sonnen im Fleck des Fokus von $2 \times 3 \text{ mm}^2$ zeigten die Subzellen eine Leerlaufspannung von 330 mV direkt nach der Linse und immer noch 170 mV nach dem Tiefpassfilter (Abbildung 4.43 b). Die Leerlaufspannung der Prototypsolarzelle übersteigt hiermit die Volumenbandlücke des Absorbers $E_G(\text{PbSe}) = 0,28 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur [118]. Auch die möglichen Quanteneffekte in dem PbSe-Absorber werden dann zu einer voraussichtlichen Bandlückenausdehnung bis nur 0,318 eV führen [136]. Aus diesen Überlegungen kann die Leerlaufspannung im Wert von 0,33 V nur durch die Extraktion von Heißladungsträgern erklärt wer-

den. Die mittlere Laufstrecke bzw. die „Abkühlänge“ der Heißladungsträger wurde bereits im Abschnitt 4.1.4 (Gleichung 4.9) abgeschätzt. Dabei wurde die Abkühlänge im PbSe unter 300 K im Wert von 160 nm für beide Ladungsträgertypen definiert [50]. Bei den höheren Ladungsträgerenergien wird sich diese Strecke bis auf einigen Mikrometers ausdehnen. Die Absorberdicke in der zweiten Prototypzelle wurde aus Zufall mindestens achtmal dünner als die hier abgeschätzte Laufstrecke der Heißladungsträger hergestellt. Daher scheint die Ausbeutung der Heißladungsträger in der Messung sehr plausibel. Dies macht die Annahme von Existenz der starken Temperaturgradienten auf beiden Seiten des PbSe-Absorbers plausibel (vgl. Abschnitt 2.5.2). Dann kann die HC-Prototypsolarzelle auch den Seebeck-Effekt in ZnTe und ZnO ausnutzen.

Die Seebeck-Koeffizienten wurden sowohl im ZnTe-Kristall als auch in einer ZnO-Schicht bei Raumtemperatur vermessen. Für die Messungen am ZnTe wurde die zweite Kristallscheibe aus der Lieferung des Substrats vom zweiten Prototyp verwendet. Eine Ecke dieser Scheibe wurde zwischen einer Kupferunterlage und einer heißen metallischen Spitze ($T_{\text{Spitze}} = 550 \text{ K}$) wiederholt für eine kurze Messzeit geklemmt und zwischen den Messungen abgekühlt. Beide Metalle gewährleisteten dabei zwei elektrische Kontakte bei unterschiedlichen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen wurde ein gemittelter Seebeck-Koeffizient von $430 \text{ } \mu\text{V/K}$ [50] berechnet. Der Wert liegt in dem Größenordnungsbereich, welcher von Hossain et al. [136] angegeben wurde. Für die Messung am ZnO wurde eine ZnO-Schicht am Natronkalkglasstreifen verwendet. Auf diesen Pilotstreifen wurden i-ZnO- und n-ZnO-Schichten zusammen mit dem zweiten Prototyp gesputtert. Der Seebeck-Koeffizient von $-67 \text{ } \mu\text{V/K}$ [50] wurde bei der Probe unter ähnlichen Bedingungen wie bei dem ZnTe-Kristall vermessen. Eine Differenz der beiden Koeffizienten beträgt rd. $500 \text{ } \mu\text{V/K}$. Unter der Annahme, dass die gemessene Leerlaufspannung nur aufgrund der thermischen Leistung bzw. der „Hitze“ der in dem PbSe erzeugten Heißladungsträger produziert wurde, erreichte die Temperatur der Ladungsträger im Absorber einen Wert von 873 K bei einer 500-fachen Sonnenlichtkonzentration. Die Gittertemperatur in der Prototypsubzelle (Abbildung 4.43b) bei 500 Sonnen wurde mittels eines 1-D-Modells abgeschätzt. In dem Modell wurde die Temperaturousbreitung in transversaler Richtung (von der ZnTe-Frontoberfläche zu der Cu-Platte) mit einem Gitterwärmeleitfähigkeitskoeffizienten von $0,18 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$ [138] im ZnTe angenommen. Bei einer 500-fachen Sonnenkonzentration wurde eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Flächen des ZnTe-Substrats von 13 K berechnet. Da diese Temperatur kleiner als die im Experiment (Abbildung 4.43) auf der Kupferplatte gemessene Prototyptemperatur von 343 K ist, kann der abgeschätzte Temperaturunterschied von 530 K zwischen Ladungsträger und Kristallgitter als plausibel angenommen werden.

Wie wurde im Abschnitt 2.5 bereits diskutiert, kann eine Leerlaufspannung in den Solarzellen entweder mit der Diffusions- oder mit der Glühemissionstheorie beschrieben werden. In den beiden Theorien ist die Beziehung zwischen Leerlaufspannung und Temperatur der Solarzelle linear. Ein

Schnittpunkt dieser Temperaturabhängigkeit mit der Spannungsachse bei „absoluter Nulltemperatur“ repräsentiert dabei die sog. Aktivierungsenergie bzw. die Barrierenhöhe für die Ladungsträger in Elektronenvolt bei dem dominanten Transportmechanismus [139] in der Solarzelle. Bei der temperaturabhängigen I/V -Aufnahme wurden zwei Leerlaufspannungsabhängigkeiten (Abbildung 4.44 a) einer monokristallinen Siliziumreferenzsolarzelle bei unterschiedlichen Photonenflüssen der 658-nm-Laserdiode angenommen. Beide Funktionen sind linear und fallen approximiert bei 0 K bei einer Leerlaufspannung von 1,15 V zusammen. Dieser Wert liegt ziemlich nahe an der bekannten Größe der Bandlücke von Silizium, was die Analysemethode von Nadenau et al. [138] bestätigt. Die Leerlaufspannungen der ZnTe/PbSe/ZnO-Subzelle wurden unter gleichen Bedingungen gemessen und waren ebenfalls linear.

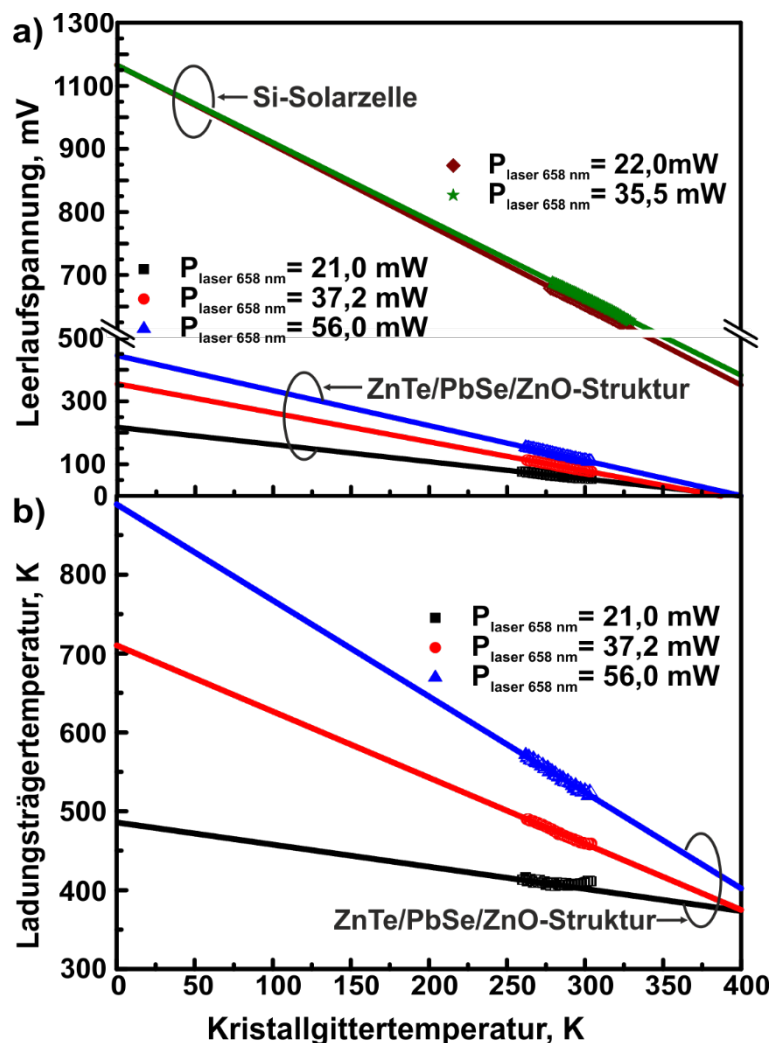


Abbildung 4.44 Analyse der Aktivierungsenergie der PV-Ladungsträger in einer herkömmlichen Si-Solarzelle und einer HC-Subzelle des zweiten Prototyps: a) Temperaturabhängigkeiten der Leerlaufspannungen bei variablen Beleuchtungsintensitäten der 658 nm Laserdiode; b) daraus berechnete Ladungsträgertemperatur der HC-Subzelle [50]

Einerseits unterstützt das Ereignis die Annahme der thermionischen Natur des Fotostromflusses in den Heterostrukturen, andererseits divergieren diese $V_{oc}(T)$ -Abhängigkeiten zu den unterschiedlichen 0 K-Abschnitten. Die Photonen des 658-nm-Lasers besaßen in den thermooptischen Messungen eine

Energie von 1,88 eV. Der Wert ist kleiner als die Bandlücken sowohl in ZnTe als auch in ZnO. Somit wurde eine Ladungsträgererzeugung überwiegend im PbSe-Absorber garantiert. Die in der Messung ausgewählten Laserleistungsstufen mussten nur eine optische Anregung ohne Inversion im PbSe-Absorber gewährleisten. Die Messergebnisse in Abbildung 4.44 a können unter Berücksichtigung der verschiedenen Glühemissionsbedingungen betrachtet werden. Am Anfang, wenn die Ladungsträgertemperatur in der gesamten Heterostruktur gleich ist, sind die Fermi-niveaus für Elektronen im PbSe bzw. ZnO und für Löcher im PbSe bzw. ZnTe identisch. In diesem Fall kann die Aktivierungsenergie der PV-Ladungsträger bzw. des 0 K-Abschnitts die Bandlücke von $E_G(\text{PbSe}) = 0,3 \text{ eV}$ nicht übersteigen. Diese Bedingung beschreibt auch die Funktion der Siliziumsolarzelle mit einer Barriere von $E_G(\text{Si}) = 1,1 \text{ eV}$. Bei den Beleuchtungsintensitäten ab einer bestimmten Stärke kann die Ladungsträgertemperatur im PbSe höher als im ZnTe und ZnO werden. Dann werden diese drei Heteroschichten außerhalb ihres thermodynamischen Gleichgewichts betrieben. Dies führt zu einem unterschiedlichen elektrochemischen Potenzial in allen drei Schichten der Prototypsubzelle. Die Fermi-niveaus erfahren dann an den scharfen Schichtübergängen einen sprunghaften Versatz. Die potenzielle Barriere für die Ladungsträger im Glühemissionsstrom wird dann an den Heteroübergängen eine Höhe von $0,5 \cdot E_G(\text{PbSe}) + \Delta E_V = 0,45 \text{ eV}$ für die Löcher und $0,5 \cdot E_G(\text{PbSe}) + \Delta E_L = 0,85 \text{ eV}$ für die Elektronen angenommen. Daher wird die $V_{OC}(T)$ -Abhängigkeit höher steigen als die Bandlücke des Absorbers (in V). Damit beweisen die Graphen in der Abbildung 4.44 a die Ausfilterung und den Transport der Heißladungsträger aus dem PbSe-Absorber bis zu den äußeren Kontakten. Dieses Ereignis weist wiederum auf die starken Temperaturgradienten im ZnTe bzw. ZnO hin, gemäß derer die thermoelektrische Spannung V_{Th} erzeugt wird. Im Fall der Messungen wird diese Spannung gleich der Leerlaufspannung der HC-Subzelle:

$$V_{OC} = V_{Th} = (S_{ZnTe} - S_{ZnO})(T_{HC} - T_L) \quad (4.27)$$

Da die Seebeck-Koeffizienten S_{ZnTe} , S_{ZnO} und die Umgebungs- bzw. Gittertemperatur T_L bekannt sind, kann aus der Gleichung 4.28 die Temperatur der heißen Ladungsträger T_{HC} berechnet werden:

$$T_{HC} = \frac{V_{OC}}{S_{ZnTe} - S_{ZnO}} + T_L \quad (4.28)$$

Eine grafische Analyse der Gleichung 4.28 ist in der Abbildung 4.44 b dargestellt. Die Ergebnisse sind eindeutig, da in der untersuchten Heterostruktur auch unter 300 K die Ladungsträger mit Temperaturen von 405 K ($P_{658\text{nm}} = 21 \text{ mW}$, schwarz), 459 K ($P_{658\text{nm}} = 37,2 \text{ mW}$, rot) und 524 K ($P_{658\text{nm}} = 56 \text{ mW}$, blau) extrahiert wurden.

Im Abschnitt 4.7 wurden die Ergebnisse der experimentellen Prüfung des originellen Arbeitskonzepts der HC-Solarzelle auf Basis der p-ZnTe/i-PbSe/n-ZnO-Doppelheterostruktur präsentiert. Am Anfang wurde hier über die Herstellung von heteroepitaxialen p-ZnTe/i-PbSe-Strukturen, ihre chemi-

schen und kristallinen Eigenschaften diskutiert. Der Bandversatz an der ZnTe/PbSe-Heterogrenze wurde berechnet. Aufgrund dieses Bandversatzes und der früheren Erkenntnisse des Bandversatzes an der PbSe/ZnO-Grenze wurde die gesamte Bandstruktur in der Prototypsolarzelle rekonstruiert. Die Heterobarriere beiderseits vom PbSe-Absorber im zweiten Prototyp war besser als im ersten für das Ausfiltern der Heißladungsträger geeignet. Die Kennlinien der Doppelheterostruktur des zweiten Prototyps bestätigen ihre Funktionalität als eine HC-Solarzelle. Aufgrund der experimentellen Daten wurde die Temperatur der extrahierten Heißladungsträger berechnet und eine Auswirkung des Seebeck-Effekts auf die gesamte Fotospannung abgeschätzt. Obwohl die Effizienz der Prototypsolarzelle sehr klein war, wurde an dem Solarzellenprototyp zum ersten Mal weltweit unter Raumtemperatur und natürlicher Sonnenbeleuchtung (AM 1,5) eine Leerlaufspannung registriert, die spürbar größer als die Absorberbandlücke war. Dies bestätigt die experimentelle Ausbeute von Heißladungsträgern im zweiten Prototyp der HC-Solarzelle unter angenähert realen Betriebsbedingungen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Heißladungsträgersolarzellen auf der Basis von Dünnschichtdoppelheterostrukturen entwickelt und experimentell untersucht. Die sog. „halbunendlich offenen“ Heteroübergänge in den untersuchten Strukturen bilden dabei energieselektive Filter für die Heißladungsträger. Die Valenzbandübergänge der InP/PbSe- und ZnTe/PbSe-Strukturen müssen dabei die Heißlöcher ausfiltern. Zur räumlichen Trennung der Heißelektronen ist der PbSe/ZnO-Leitungsbandübergang vorgesehen.

Die zur Anwendung gebrachten Technologieschritte für die Probenherstellung zeichneten sich durch Kosteneffizienz und Umweltfreundlichkeit aus. Zwei unterschiedliche Prototypen wurden als Dünnschichtheterostrukturen, InP/PbSe/ZnO und ZnTe/PbSe/ZnO präpariert und hinsichtlich der Heißladungsträger experimentell analysiert. Die Existenz von Heißladungsträgern im Fotostrom des zweiten Solarzellenprototyps wurde durch unterschiedliche unabhängige Messungen bestätigt [50, 51].

Die Eigenschaften der InP/PbSe-, ZnTe/PbSe- und PbSe/ZnO-Heteroübergänge wurden im Hinblick auf die Herstellungsparameter routinemäßig untersucht. Dabei wurden die Substrate und die aufgebrachten Dünnschichten chemisch, kristallografisch, optisch, elektrooptisch und thermoelektrisch analysiert. Eine Tendenz zum heteroepitaktischen Wachstum bei der elektrochemischen Abscheidung unter Raumtemperatur wurde bei den PbSe-Schichten auf ZnTe-Substraten festgestellt. Die Banddiskontinuitäten in den o. g. Einzelheterostrukturen wurden bei mehreren Proben bestimmt und statistisch ausgewertet. Die bisher unbekannten InP/PbSe- und ZnTe/PbSe-Heteroübergänge wurden analysiert und in der Nähe der jeweiligen Valenzbandkanten rekonstruiert [51, 139]. Die resultierenden Bandanordnungen fanden Einsatz, um die optoelektrischen Eigenschaften der Solarzellenprototypen zu interpretieren. Anhand der gesamten Analyse wurde festgestellt, dass die ZnTe/PbSe/ZnO-Strukturen besser für die Ausbeute der Heißladungsträger als die InP/PbSe/ZnO-Strukturen geeignet sind.

Aus der Analyse von Hellkennlinien des zweiten Prototyps (der ZnTe/PbSe/ZnO-Heterostruktur) folgt, dass die Generation von Heißladungsträgern hauptsächlich im PbSe-Absorber erfolgt. Außerdem wurde unter dem 500-fach konzentrierten natürlichen Sonnenlicht bei AM 1,5 festgestellt, dass die Leerlaufspannung der Prototypzelle größer als die Bandlücke ihres Lichtabsorbers ist. Dies bestätigt den tatsächlichen Beitrag von Heißladungsträgern zur Energieumwandlung innerhalb des genannten Solarzellenprototyps unter Raumbedingungen [50]. Der außergewöhnliche optoelektrische Effekt und die energieselektive Filterung der Heißladungsträger wurden auch durch andere Messmethoden wie die Doppelstrahlungsmessung, die thermooptische Kennlinienaufnahme und die Quanteneffizienzanalyse bestätigt. Aufgrund der Kennlinien des zweiten Prototyps wurde auf die thermoelektrische Natur des Fotostroms in den neuen HC-Solarzellen geschlossen [50]. Die theoretische Beschreibung der Funktionalität der Prototypsolarzelle erfolgte im Rahmen der kinetischen Transport- und der Thermoelektrizi-

täts-Theorien. Die Annahme eines Temperaturgradienten zwischen dem nicht relaxierten Elektronengas im Absorber und dem Kristallgitter in der gesamten Solarzelle führt zu einer plausiblen Interpretation der Messergebnisse auf der Basis des Seebeck-Effekts.

Die theoretische Begründung der Energieumwandlungsprozesse im zweiten Prototyp basiert auf der Grundlage der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und befindet sich zurzeit in der weiteren Entwicklung. Darüber hinaus bedarf das Diodenmodell der neuartigen HC-Solarzelle einer theoretischen Ergänzung. Das stark linearisierte Stromspannungsverhalten der Subzellen innerhalb des zweiten Solarzellenprototyps deutet sowohl auf einen starken Rekombinationsstrom im Dünnschichtabsorber als auch auf einen großen Serienwiderstand der Prototypzellen hin. Falls der große Sättigungsstrom ein Merkmal des aktuellen Solarzellenkonzepts ist, könnte der Serienwiderstand mittels einer flachen ringförmigen oder komplexförmigen [140, 141] Metallisierung des transparenten Frontkontaktes deutlich verkleinert werden. Der positive Cu/Ag/ZnTe-Rückkontakt kann ebenfalls noch mit einer anderen Rezeptur verbessert werden [142, 143]. Diese Aufgaben könnten nach dem Abschluss der vorliegenden Promotionsarbeit bei der Durchführung nachfolgender Projekte bzw. Master- und/oder Promotionsarbeiten erfolgen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Generation fotogenerierter Heißladungsträger auf Basis des originellen Konzepts unter Raumtemperatur und natürlicher Sonnenbeleuchtung bestätigt [50]. Die hier präsentierten Ergebnisse ermöglichen die experimentelle Entwicklung von Heißladungsträgersolarzellen und werden bereits in nachfolgenden Forschungsarbeiten genutzt [189]. Das Modell der Solarzelle mit den halbusendlichen energiewirksamen Kontakten wurde nach dem Abschluss der vorliegenden Arbeit bereits aktualisiert und deutet auf ein Effizienzlimit von bis zu 73 % hin [190].

6 Danksagung

Meine Promotionsarbeit an der Ernst-Abbe-Hochschule (EAH) Jena wäre ohne die unermüdliche Betreuung von Herrn Prof. Dr. habil. Igor Konovalov nicht möglich gewesen. Seine Visionen und seine außerordentliche Kompetenz in den unterschiedlichen Fachgebieten haben mich zum Ausführen des Hauptteils der hier beschriebenen Forschung bewegt. Ihm danke ich auch für die konstruktive Kritik und die Übernahme des Erstgutachtens meiner Arbeit. Weiterhin war es ein Glücksfall für mich, dass auch Herr Univ.-Prof. Dr. Gerhard Gobsch für die kooperative Betreuung meiner Promotionsarbeit seitens der TU Ilmenau zugesagt hat. Herrn Prof. Gobsch danke ich für seine konstruktive Kritik, die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die immer wertvollen Ratschläge.

Bei Frau Evelyn Jahn und Herrn Dr. Dirk Schlegel bedanke ich mich herzlich für ihre wirksame Unterstützung meiner Arbeit an der EAH Jena durch das Service-Zentrum Forschung und Transfer insbesondere in schwierigen finanziellen Situationen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Bernd Rudolph danke ich für seine Erlaubnis meiner Aktivitäten im Labor für physikalische Chemie sowie für seine immer freundliche Diskussionsbereitschaft bei fachlichen Problemen. Herrn Casten Selke möchte ich ein äußerst großes Dankschön aussprechen für seine jederzeit freundliche und blitzschnelle IT-Fachunterstützung. Bei Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Bischoff und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Stecklum bedanke ich mich für die stets freundliche Unterstützung bei meinen optischen Messungen. Herrn Prof. Dr. Steffen Teichert danke ich für seine Erlaubnis meiner selbständigen Arbeit im REM-Labor. Frau Dr. Annett Rechtenbach und Herrn Dipl.-Phys. Arne Bochmann danke ich für ihre wertvolle technische Unterstützung meiner routinemäßigen REM-Messungen. Bei Herrn Olaf Hesse und Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Merker bedanke ich mich für die wirksame Unterstützung meiner Tätigkeiten im Werkstoffprüflabor. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Stefan Krischok für seine Befürwortung der Verlängerung meines PhotoGrad-Stipendiums und die ständige Unterstützungsbereitschaft an der TU Ilmenau, ebenso danke ich Herrn Dr.-Ing. Arne Albrecht für seine sehr freundliche Unterstützung bei meinen ersten REM-Aufnahmen im Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien Ilmenau, Herrn Dr. Ralf Linke für seine stets freundliche und konstruktive Zusammenarbeit bei den XPS-Messungen bei Innovent Jena e. V. bzw. für die Mitwirkung bei den Fachpublikation, Herrn Thomas Hecker für seine freundliche Kritik beim Schreiben dieses Skripts, allen weiteren Mitarbeitern an der EAH Jena, an der TU Ilmenau und dem ZMN für die gute Arbeitsatmosphäre und eine jederzeit freundliche Kooperation.

Bei meinen Freunden Lev Bakhrakh, Yuri Babuschkin, Kanat Aygozhiev, Dmitri Arslanov, Alexei Lazarenko, Alexei Babenko, Familie Wall Michael und Oksana, Familie Kornienko Andrey und Valery bedanke ich mich für ihre geduldige Pflege unserer Freundschaft und dafür, dass sie während dieser Promotion immer an mich glaubten. Mein besonderer Dank geht an meine Eltern Vasili und Svelana Emelianov sowie an Frau Nadejda Goldfarb. Diesen für mich besonderen Personen danke ich für ihre Existenz in meinem Leben, für ihre unermüdliche Geduld und den starken Glauben an mich und meine Ziele über die gesamte Zeitdauer meiner Promotion. Die regelmäßigen Erinnerungen durch Nadejda, wie interessant die Welt draußen und wie schön die Kunst außerhalb der EAH-Labore ist, sind für mich unschätzbar wertvoll!

7 Eigene Veröffentlichungen

Fachheft-Publikationen

- I. Konovalov, V. Emelianov, 2017. „Hot carrier solar cell as thermoelectric device“, Energy Science & Engineering, DOI: 10.1002/ese3.159
- I. Konovalov, V. Emelianov, R. Linke, 2016. „Band alignment of type I at (100)ZnTe/PbSe interface“, AIP Advances, 6(65326), 6. DOI: 10.1063/1.4955092
- I. Konovalov, V. Emelianov, R. Linke, 2015. „Hot carrier solar cell with semi infinite energy filtering“, Solar Energy, 111, 1–9. DOI: 10.1016/j.solener.2014.10.028

Konferenz-Publikationen

- V. Emelianov, I. Konovalov, 2015. „Prototype of a double-heterojunction hot carrier solar cell“, New Materials and Concepts for Solar Cells and Modules 1CO.10.1, pp. 59–61. The 31st EU PVSEC 2015 international Conference. DOI: 10.4229/EUPVSEC20152015-1CO.10.1
- I. Konovalov, V. Emelianov, R. Linke, 2014. „Double Beam Experiment as Measure of Hot Carrier Extraction“, New Materials and Concepts for Solar Cells and Modules, pp. 76–79. The 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-1BV.6.3
- V. Emelianov, I. Konovalov, 2013. „Towards the Energy Selective Contacts: Electrochemically Produced n-InP/PbSe Heterostructures“, New Materials and Concepts for Cells 1AV.3.12, pp. 403–407. The 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. DOI: 10.4229/28thEUPVSEC2013-1AV.3.12
- I. Konovalov, V. Emelianov, F. Yue, R. May, 2012. „Al/Al₂O₃/PBS Nanostructure For Energy Selective Filtering In Hot Carrier Solar Cells“, Material Studies, New Concepts and Ultra-High Efficiency 1BV.8.28, pp. 1–4. The 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. DOI: 10.4229/27thEUPVSEC2012-1BV.8.28

Mündliche Vorträge

- V. Emelianov, 2016. „Prototyping of Hot Carrier Solar Cell based on ZnTe/PbSe/ZnO heterostructure“ The Final PhotoGrad Colloquium, TU Ilmenau 25/10/2016
- V. Emelianov, 2015. „Research and development of the hot carrier solar cells with semi infinite energy filtering“ The 3^d PhotoGrad Colloquium, TU Ilmenau 15/04/2015

7 Eigene Publikationen

V. Emelianov (2014) Semi infinite energy filtering in hot carrier solar cells of 3^d generation. The 39th PhD Colloquium, UAS Jena 19.11.2014

V. Emelianov (2014) Semi infinite energy filtering in hot carrier solar cells of 3^d generation. The 2nd PhotoGrad PhD Colloquium, TU Ilmenau 12.12.2014

V. Emelianov (2013) Concepts and Technology of Hot Carriers Solar Cells. The 35th PhD Colloquium, UAS Jena 20.11.2013

V. Emelianov (2012) HotInDot: Research and Development in 3^d Generation Solar Cells. The 30th PhD Colloquium, UAS Jena 14.11.2012

Poster-Vorträge

I. Konovalov, V. Emelianov (2017) Advance in Development of Hot Carrier Solar Cell with Semi-Infinite Energy Filtering. 33^d European PV Solar Energy Conference, Amsterdam 27.09.2017

V. Emelianov (2016) Prototyping of Hot Carrier Solar Cell based on ZnTe/PbSe/ZnO Heterostructure. The Final PhotoGrad Colloquium, TU Ilmenau 25.10.2016

I. Konovalov, V. Emelianov, R. Linke (2014) Double beam experiment as a measure of hot carrier extraction. The 29th European PV Solar Energy Conference, Amsterdam 22.09.2014

V. Emelianov, I. Konovalov (2013) Towards the Energy Selective Contacts: Electrochemical Produced n-InP/PbSe Heterostructures. The 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris 30.09.2013

I. Konovalov, V. Emelianov, F. Yue, R. May (2012) Al/Al₂O₃/PbS Nanostructure for Energy Selective Filtering in HC Solar Cells. The 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt 22.09.2012

I. Konovalov, O. Slovak, V. Emelianov (2011) Hot Carrier Solar Cells with Nano/Bulk Junctions. The 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg 5-9.09.2011

V. Emelianov, I. Konovalov (2011) Al/Al₂O₃/nano-PbS energy selective contact for filtering hot carriers in solar cells. The International Conference „Next Generation Solar Energy“, Erlangen 12-14.12.2011

8 Literatur

- [1] Green M. A. (2003) Third Generation Photovoltaics. Springer-Verlag. ISBN: 9783540265627
- [2] Photovoltaics Report, Fraunhofer ISE. Freiburg, 04.11.2015
- [3] Green M. A, Emery K., King D. L., Igari S., Warta W. (2015) Solar cell efficiency tables. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 23(1-9), 55–62. DOI: 10.1002/pip.2573
- [4] Conibeer G. (2007) Third-generation photovoltaics. Materials Today, 10 (11), 42–50. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70278-X
- [5] Sasaki K., Agui T., Nakaido K., Takahashi N., Onitsuka R., Takamoto T. (2013) Development of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells. Proceedings, 9th International Conference on Concentrating Photovoltaics Systems, Miyazaki, Japan 2013. DOI: 10.1063/1.4822190
- [6] Dimroth F., Grave M., Beutel P., Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T. N. D., et al. (2014) Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22(3), 277–282. DOI: 10.1002/pip.2475
- [7] Luque A., Martí A. (2011) Photovoltaics: Towards the intermediate band. Nature Photonics, 5(3), 137–138. DOI: 10.1038/nphoton.2011.22
- [8] Sippel P., Heitz S., Elagin M., Semtsiv M.P., Eichberger R., Masselink W.T., Hannappel T., Schwarzburg K. (2015) Concept and demonstration of an intermediate band tandem device for solar energy conversion. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, DOI:10.1002/pip.2697
- [9] Takeda Y., Motohiro T., Ing U. S., Orbers I. A. B. S. (2012) Intermediate-band-assisted hot-carrier solar cells using indirect-bandgap absorbers. In 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (pp. 24–28). Frankfurt, Germany. DOI: 10.1002/pip.2309
- [10] Schaller R., Klimov V. (2004) High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. Physical Review Letters, 92(18), 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.186601
- [11] Feng Y., Shrestha S., Huang S., Conibeer G. (2014) Thermodynamic Efficiency Limits for Optically Boosted Planar Solar Cells. Physical Review Applied, 2(4), 1–6. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.044010
- [12] Schaller R. D., Sykora M., Pietryga J. M., Klimov V. I. (2006) Seven excitons at a cost of one: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers. Nano Letters, 6(3), 424–9. DOI: 10.1021/nl052276g
- [13] Ferrari C., Melino F. (2014) Thermo-Photo-Voltaic generator development. Energy Procedia, 45, 150–159. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.01.017
- [14] Ferrari C., Melino F., Pinelli M., Spina P. R., Venturini M. (2014) Overview and status of thermophotovoltaic systems. Energy Procedia, 45, 160–169. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.01.018

- [15] Lenert A., Bierman D. M., Nam Y., Chan W. R., Celanović I., Soljačić M., Wang E. N. (2014) A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. *Nature Nanotechnology*, 1(January), 1–5. DOI: 10.1038/nnano.2013.286
- [16] Conibeer G., Shrestha S., Huang S., Patterson R., Xia, H. Feng Y., et al. (2014) Hot carrier solar cell absorber prerequisites and candidate material systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 35, 24–129. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.11.015
- [17] Dimmock J. A. R., Day S., Kauer M., Smith K., Heffernan J. (2012) Demonstration of a hot-carrier photovoltaic cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(2), 151–160. DOI: 10.1002/pip.2444
- [18] Dimmock J. A. R., Kauer M., Stavrinou P. N., Ekins-Daukes N. J. (2015) A metallic hot carrier photovoltaic cell. In *SPIE Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices* (Vol. 9358, p. 935810). San Francisco, California, United States: SPIE. DOI: 10.1117/12.2077573
- [19] Ghosh K., Bowden S., Tracy C. (2013) Role of hot carriers in the interfacial transport in amorphous silicon/crystalline silicon heterostructure solar cells. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 210(2), 413–419. DOI: 10.1002/pssa.201228277
- [20] König D., Hiller D., Zacharias M., Michard S., Flynn C. (2012) Static hot carrier populations as a function of optical excitation energy detected through energy selective contacts by optically assisted IV. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(10), 1070–1079. DOI: 10.1002/pip.2367
- [21] König D., Takeda Y., Puthen-Veetil B., Conibeer G. (2012) Lattice-matched hot carrier solar cell with energy selectivity integrated into hot carrier absorber. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51. DOI: 10.1143/JJAP.51.10ND02
- [22] Mora-Sero I., Bertoluzzi L., Gonzalez-Pedro V., Gimenez S., Fabregat-Santiago F., Kemp K. W., et al. (2013) Selective contacts drive charge extraction in quantum dot solids via asymmetry in carrier transfer kinetics. *Nature Communications*, 4, 2272. DOI: 10.1038/ncomms3272
- [23] Okano M., Sakamoto M., Teranishi T., Kanemitsu Y. (2014) Assessment of Hot-Carrier Effects on Charge Separation in Type-II CdS/CdTe Heterostructured Nanorods. *ACS Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(17). DOI: 10.1021/jz501564q
- [24] Saeed S., de Jong E. M. L. D., Dohnalova K., Gregorkiewicz T. (2014) Efficient optical extraction of hot-carrier energy. *Nature Communications*, 5, 1–5. DOI: 10.1038/ncomms5665
- [25] Tisdale W. A., Williams K. J., Timp B. A., Norris D. J., Aydil E. S., Zhu X.-Y. (2010) Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals. *Science (New York, N.Y.)*, 328(5985), 1543–7. DOI: 10.1126/science.1185509
- [26] Watanabe D., Kasamatsu N., Harada Y., Kita T. (2014) Hot-carrier solar cells using low-dimensional quantum structures. *Applied Physics Letters*, 105, 171904. 25 DOI: 10.1063/1.4900947
- [27] Ross R. T., Nozik A. J. (1982) Efficiency of hot-carrier solar energy converters. *Journal of Applied Physics*, 53(5), 3813. DOI: 10.1063/1.331124

8. Literatur

- [28] Conibeer G. J. J., König D., Green M. A. A., Guillemoles J. F. F. (2008) Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells. *Thin Solid Films*, 516(20), 6948–6953. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.12.102
- [29] Landsberg P. T., Baruch P. (1989) The thermodynamics of the conversion of radiation energy for photovoltaics. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 22(11), 1911–1926. DOI: 10.1088/0305-4470/22/11/028
- [30] Würfel P. (1997) Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46(1), 43–52. DOI: 10.1016/S0927-0248(96)00092-X
- [31] Le Bris A., Guillemoles J.-F. (2010) Hot carrier solar cells: Achievable efficiency accounting for heat losses in the absorber and through contacts. *Applied Physics Letters*, 97(11), 113506. DOI: 113506, DOI: 10.1063/1.3489405
- [32] Limpert S., Bremner S., Linke H. (2015) Reversible electron–hole separation in a hot carrier solar cell. *New Journal of Physics*, 17(9), 95004. DOI: 10.1088/1367-2630/17/9/095004
- [33] Takeda Y., Ichiki A., Kusano Y., Sugimoto N., Motohiro T. (2015) Resonant tunneling diodes as energy-selective contacts used in hot-carrier solar cells. *Journal of Applied Physics*, 118(12), 124510. DOI: 10.1063/1.4931888
- [34] Konovalov I. (2013) Schichtenfolge zur photoelektrischen Umwandlung von Licht sowie Hot Carrier Solarzelle, Patentanmeldung DE 10 2013 105 462.5
- [35] Spektrum. Akademischer Verlag 1999, www.spektrum.de
- [36] The Earth Observatory, NASA, <https://earthobservatory.nasa.gov>
- [37] Shockley W., Queisser H. J. (1961) Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510. DOI: 10.1063/1.1736034
- [38] Shockley W. (1949) The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors, *The Bell System Technical Journal*, vol. 28, pp. 435–489. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x
- [39] Wagner A. (2006) Photovoltaik Engineering. Springer-Verlag. DOI: 10.1007/3-540-30733-8
- [40] Wolf M., Rauschenbach H. (1963) Series resistance effects on solar cell measurements. *Advanced Energy Conversion*, 3(2), 455–479. DOI: 10.1016/0365-1789(63)90063-8
- [41] Chavali R. V. K., Wilcox J. R., Ray B., Gray J. L., Alam M. A. (2014) Correlated Nonideal Effects of Dark and Light I-V Characteristics in a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(3), 763–771. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2307171
- [42] Würfel P., Trupke T. (2003) Solarzellen der dritten Generation. *Physik Journal 2* (12)
- [43] König D., Casalenuovo K., Takeda Y., Conibeer G., Guillemoles J. F., Patterson R., et al. (2010) Hot carrier solar cells: Principles, materials and design. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(10), 2862–2866. DOI: 10.1016/j.physe.2009.12.032
- [44] Le Bris A., Rodiere J., Colin C., Collin S., Pelouard J. L., Esteban R., et al. (2012) Hot carrier solar cells: Controlling thermalization in ultrathin devices. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(4), 506–511. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2012.2207376
- [45] Conibeer G. J. (2014) Solar Cell Materials. Developing Technologies. WILEY VERLAG GMBH. ISBN: 9780470065518

- [46] Geiregat P., Delerue C., Justo Y., Aerts M., Spoor F., Thourhout D. Van, et al. (2015) A Phonon Scattering Bottleneck for Carrier Cooling in Lead Chalcogenide Nanocrystals. *ACS Nano*, 9(1), 778–788. DOI: 10.1021/nn5062723
- [47] Klemens P. G. (1975) Anharmonic decay of optical phonon in diamond. *Physical Review B*, 11(8), 3206–3207. DOI: 10.1103/PhysRevB.11.3206
- [48] König D., Yao Y., Patterson R. (2014) Shortcomings in efficiency modelling of hot carrier solar cells: Considering device concepts and hot carrier absorber materials from a practical viewpoint. *Japanese Journal of Applied Physics* (Vol. 53, pp. 1–6). IOP Science. DOI: 10.7567/JJAP.53.05FV04
- [49] Konovalov I., Emelianov V., Yue F., May R. (2012) Al/Al₂O₃/PBS nanostructure for energy selective filtering in hot carrier solar cells. In 1BV.8.28 (pp. 1–4). 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. DOI: 10.4229/27thEUPVSEC2012-1BV.8.28
- [50] Konovalov I., Emelianov V. (2017) Hot carrier solar cell as thermoelectric device. *Energy Science & Engineering*. DOI: 10.1002/ese3.159
- [51] Konovalov I., Emelianov V., Linke R. (2015) Hot carrier solar cell with semi infinite energy filtering. *Solar Energy*, 111, 1–9. DOI: 10.1016/j.solener.2014.10.028
- [52] Pei Y. L., Liu Y. (2012) Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*, 514, 40–44. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.036
- [53] Springer Materials, Landolt-Börnstein – Material Data Base (1998) Lead selenide (PbSe) energy gap and band structure. In *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I* (Vol. 60, pp. 1–8). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. DOI: 10.1007/10681727_890
- [54] Freie Online-Datenbank: www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/bandstr.html
- [55] Sze S. M., Kwok K. N. (2006) *Physics of semiconductor devices* (3d ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 9780471143239
- [56] Fowler R. (1931) The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures. *Physical Review*, 38(1), 45–56. DOI:10.1103/PhysRev.38.45
- [57] Touhami R., Ravelet S. (1999) Physical parameters of Au–n-InP structures. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 7209. DOI: 10.1063/1.370533
- [58] Huang J., Liu C., Zhu Y., Masala S., Alarousu E., Han Y., Fratalocchi A. (2015) Harnessing structural darkness in the visible and infrared wavelengths for a new source of light. *Nature Nanotechnology*, (October). DOI: 10.1038/nnano.2015.228
- [59] Noginov M. A., Li H., Barnakov Yu. A., Tumkur T. U. (2010) Darker than black: radiation-absorbing metamaterial. *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010* (pp. 6–9). San Jose, CA: Optical Society of America, Technical Digest (CD). arXiv: 1109.5469
- [60] Theocharous E., Chunnillal C. J., Mole R., Gibbs D., Fox N., Shang N., et al. (2014) The partial space qualification of a vertically aligned carbon nanotube coating on aluminium substrates for EO applications. *Optics Express*, 22(6), 7290–307. DOI: 10.1364/OE.22.007290
- [61] Würfel P. (2000) *Physik der Solarzellen* (German Edition). Spektrum Akademischer Verlag, ISBN 3-8274-0598-X

8. Literatur

- [62] Kudman I., Steigmeier E. F. (1964) Thermal conductivity and Seebeck coefficient of InP. *Physical Review*, 133(6), 1665–1667. DOI: 10.1103/PhysRev.133.A1665
- [63] Tsubota T., Ohtaki M., Eguchi K., Arai H. (1997) Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 7(1), 85–90. DOI: 10.1039/a602506d
- [64] Haynes W. M. (2011) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. p. 12.80. ISBN 1439855110.
- [65] Skelton J. M., Parker S. C., Togo A., Tanaka I., Walsh A. (2014) Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from first principles. *Physical Review B*, 89(20), 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205203
- [66] Wang, H., Schechtel, E., Pei, Y., Snyder, G. J. (2012) High Thermoelectric Efficiency of n-type PbS. *Advanced Energy Materials*, 1-8. DOI: 10.1002/aenm.201200683
- [67] Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G. (1977) *Semiconductor Physics*. Moscow, USSR, Nauka, S. 430, Eq. 7.28'. ISBN: 9780471143239
- [68] Ioffe A. F. (1957) *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch. ISBN: 9780850860399
- [69] Baca A., Ren F., Zolper J., Briggs R., Pearton S. (1997) A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 308-309, 599–606. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00439-2
- [70] Boos J. B., Kruppa W. (1988) Low-resistance AuZn gate ohmic contacts for InP JFETs. *Solid-State Electronics*, 31(2), 127–133. DOI: 10.1016/0038-1101(88)90119-0
- [71] Freie Online-Datenbank: www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/electric.html
- [72] Inzelt G., Lewenstam A., Scholz, F. (2013) *Handbook of Reference Electrodes*. Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-36188-3
- [73] East G. A., del Valle M. A. (2000) Easy-to-Make Ag/AgCl Reference Electrode. *Journal of Chemical Education*, 77(1), 97. DOI: 10.1021/ed077p97
- [74] Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts J.L. (1995) "Electrochemistry for Chemists", 2nd edition, J. Wiley and Sons Inc. ISBN: 9780471594680
- [75] Froment M., Beaunier H., Cachet A., Etcheberry A. (2001) Electrodeposition mechanism of PbSe and PbTe epitaxial films on InP single crystals. The 200th Meeting of The Electrochemical Society and the 52nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. San Francisco, California
- [76] Bouroushian M., Kosanovic T., Karoussos D., Spyrellis N. (2009) Electrodeposition of polycrystalline ZnTe from simple and citrate-complexed acidic aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 54(9), 2522–2528. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.028
- [77] Haung H. (1989) Construction of Eh - pH and other stability diagrams of uranium in a multicomponent system with a microcomputer - I. Domains of predominance diagrams. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28, July-September, pp. 225-234. DOI: 10.1179/000844389795576366
- [78] Haung H. (1989) Construction of Eh-pH and other stability diagrams of uranium in a multicomponent system with a microcomputer - II. Distribution diagrams. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28, July-September, pp. 235-239. DOI: 10.1179/cm.1989.28.3.235

- [79] Froment M., Beaunier L., Cachet H., Cortes R. (2000) Electrodeposition of PbSe epitaxial films on (111) InP. *Electrochemistry Communications*, 2(7), 508–510. DOI: 10.1016/S1388-2481(00)00071-0
- [80] Kröger F. A. (1978) Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(12), 2028, DOI:10.1149/1.2131357.
- [81] Banga D., Kim Y.-G., Cox S., Happek U., Stickney J. L. (2009) Optimization of PbSe Nanofilms formation by Electrochemical Atomic Layer Deposition (ALD). In *ECS Transactions*, Vol. 19, pp. 245–272. DOI: 10.1149/1.3120706
- [82] Stickney J., Banga D. (2007) PbTe - PbSe Superlattice Formation by Electrochemical Atomic Layer Deposition. In *ECS Transactions*, Vol. 6, pp. 439–449. DOI: 10.1149/1.2731212
- [83] Vaidyanathan R., Cox S. M., Happek U., Banga D., Mathe M. K., Stickney J. L. (2006) Preliminary studies in the electrodeposition of PbSe/PbTe superlattice thin films via electrochemical atomic layer deposition (ALD). *Langmuir*, 22(25), 10590–5. DOI: 10.1021/la061625z
- [84] Memming, R. (2000) *Semiconductor Electrochemistry*. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH. DOI: 10.1002/9783527613069
- [85] Froment M., Beaunier L., Cachet H., Etcheberry A. (2003) Role of Cadmium on Epitaxial Growth of PbSe on InP Single Crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), C89. DOI:10.1149/1.1535910
- [86] Ackermann J. (2004) *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*, Carl Zeiss NTS GmbH
- [87] Kikuchi S. (1928) Diffraction of cathode rays by mica. *Proceedings of the Imperial Academy*. Vol. 4, 354–356. DOI: 10.2183/pjab1912.4.271
- [88] Cepheiden (2008). Schematisch dargestelltes Atommodell zur Erklärung der Entstehung der Röntgenemission.
- [89] Bruker Nano GmbH (2011) Quantax - auf energiedispersiver Spektrometrie basierendes Mikroanalysesystem. Benutzerhandbuch. Bestell-Nr. DOC-M82-DXX001 V11
- [90] Williams G. (2009) X-ray data booklet. X-ray Data Booklet 3d ed. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [91] Heinrich K. F. J., Newbury D. E. (1991) Strategies of electron probe data reduction. In *Electron Probe Quantitation*, Plenum, New York, 9-18. DOI: 10.1007/978-1-4899-2617-3_2
- [92] Griffiths P. R., de Haseth J. A. (2007) *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons Inc. DOI: 10.1002/047010631X
- [93] Norm Deutsche Fassung IEC 60 891. (1994) Verfahren zur Umrechnung von gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien von photovoltaischen Bauelementen aus kristallinem Silizium auf andere Temperaturen und Einstrahlungen.
- [94] Kerr M. J., Cuevas A, Sinton R. A. (2002) Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements. *Journal of Applied Physics*. vol. 91, p. 399. DOI: 10.1063/1.1376134
- [95] Sinton R. A., Cuevas A. (2000) A Quasi-Steady-State Open-Circuit Voltage Method for Solar Cell Characterization. In: 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Glasgow, Scotland. pp. 1152–1155.

8. Literatur

- [96] Metzdorf J. (1987) Calibration of solar cells 1: The differential spectral responsivity method. *Applied Optics*, 26(9), 1701. DOI: 10.1364/AO.26.001701
- [97] McEvoy A., Markvart T., Castaner L. (2012) *Practical Handbook of Photovoltaics. Fundamentals and Applications* (2nd ed.). Academic Press. DOI: 10.1016/B978-0-12-385934-1.X0001-3
- [98] Mundus M., Lil D., Hohl-Ebinger J., Warta W. (2014) Advanced Spectral Response Measurement with Wide Range Tunable Laser System. In 29th EPVC (pp. 2–5). 29th European PV Solar Energy Conference. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-5DV.3.49
- [99] Zaid G., Park S.-N., Park S., Lee D.-H. (2010) Differential spectral responsivity measurement of photovoltaic detectors with a LED-based integrating sphere source. *Applied Optics*, 49(35), 6772–6783. DOI: 10.1364/AO.49.006772
- [100] Milner C. J., Watts B. N. (1949) Lead Selenide Photoconductive Cells. *Nature*, 163(4139), 322–322. DOI: 10.1038/163322a0
- [101] Pramanik P., Biswas S., Basu P. K., Mondal A. (1990) A chemical method for the deposition of semiconducting lead selenide thin film. *Journal of Materials Science Letters*, 9(10), 1120–1122. DOI: 10.1007/BF00721861
- [102] Gorer S., Albu-Yaron A., Hodes G. (1995) Quantum Size Effects in Chemically Deposited, Nanocrystalline Lead Selenide Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(44), 16442–16448. DOI: 10.1021/j100044a036
- [103] Hodes G. (2002) *Chemical solution deposition of semiconductor films*, 1st ed., Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0824708512
- [104] Sarkar S. K., Kababya S., Vega S., Cohen H., Woicik J. C., Frenkel A. I., Hodes G. (2007) Effects of solution pH and surface chemistry on the postdeposition growth of chemical bath deposited PbSe nanocrystalline films. *Chemistry of Materials*, 19(1), 879–888. DOI: 10.1021/cm060628u
- [105] Templeman T., Biton M., Safrani T., Shandalov M., Yahel E., Golan Y. (2014) Chemically deposited PbSe thin films: factors deterring reproducibility in the early stages of growth. *CrystEngComm*, 16, 10553–10559. DOI: 10.1039/C4CE01371A
- [106] Robozzerov V. V., Zykov V. A., Gavrikova T. A. (2000) Chemical etching of lead chalcogenides. *Inorganic Materials*, 36(2), 127–131. DOI: 10.1007/BF02758011
- [107] Kainthla R. C. (1980) Solution Growth of CdSe and PbSe Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(2), 277. DOI: 10.1149/1.2129655
- [108] Pourbaix M. (1974) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2d ed., 485-492. Houston, National Association of Corrosion Engineers. ISBN: 978-0915567980
- [109] Wang Y., Chai L., Chang H., Peng X., Shu Y. (2009) Equilibrium of hydroxyl complex ions in Pb^{2+} -H₂O system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(2), 458–462. DOI: 10.1016/s1003-6326(08)60295-2
- [110] Pishchik V., Lytvynov L. A., Dobrovinskaya E. R. (2009) Kapitel "Properties of Sapphire" im Buch "Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems". Springer. DOI: 10.1007/978-0-387-85695-7

- [111] Noda Y., Masumoto K., Ohba S. Saito Y., Toriumi K., Iwata Y., Shibuya I. (1987) Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. DOI: 10.1107/S0108270187091509
- [112] Hubbell J. H., Seltzer S. M. (1996) X-Ray Mass Attenuation Coefficients, Radiation Physics Division, PML, NIST.
- [113] Adachi S. (2009) *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III – V and II – VI Semiconductors*. Chippingham, Wiltshire: John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 9780470743690
- [114] Suzuki N., Sawai K., Adachi S. (1995) Optical properties of PbSe. *Journal of Applied Physics*, 77(3), 1249. DOI: 10.1063/1.358926
- [115] Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B. (1965) Electrical and optical properties of epitaxial films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe. *Physical Review*, 140(1). DOI: 10.1103/PhysRev.140.A330
- [116] Kerner B. S., Osipov V. V. (1976) Stratification of a heated electron-hole plasma. *Sov. Phys. JETP* 44(4): 807-813
- [117] Rogalski A., Razeghi M. (1998) Narrow-gap semiconductor photodiodes. In *SPIE*, Vol. 3287, pp. 2–13. DOI: 10.1117/12.304467
- [118] Cai C. F., Zhang B. P., Li R. F., Wu H. Z., Xu T. N., Zhang W. H., Zhu J. F. (2012) Band alignment determination of ZnO/PbSe heterostructure interfaces by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Europhysics Letters*, 99(3), 37010. DOI: 10.1209/0295-5075/99/37010
- [119] Anderson R. L. (1960) Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]. *IBM Journal of Research and Development*, 4(3), 283–287. DOI: 10.1147/rd.43.0283
- [120] Kraut E. A. E., Grant R. W., Waldrop J. R., Kowalczyk S. P. (1983) Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 28(4), 1965–1977. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1965
- [121] Bouroushian M. (2010) Electrochemistry of Metal Chalcogenides ch. 2. In *Electrochemistry of Metal Chalcogenides* (pp. 57–76). Springer, 153–206, DOI: 10.1007/978-3-642-03967-6
- [122] Kampmann A., Cowache P., Vedel J., Lincot D. (1995) Investigation of the influence of the electrodeposition potential on the optical, photoelectrochemical and structural properties of as-deposited CdTe. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 387(1-2), 53–64. DOI: 10.1016/0022-0728(95)03880-P
- [123] Bi G., Zhao F., Ma J., Mukherjee S., Li D., Shi Z. (2009) Modeling of the Potential Profile for the Annealed Polycrystalline PbSe Film. *PIERS Online*, 5, 61–64. DOI: 10.2529/PIERS080906125457
- [124] Jung H., Kuljic R., Strosio M. A., Dutta M. (2010) Confinement in PbSe wires grown by RF magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 96(15), 153106. DOI:10.1063/1.3400215
- [125] Chassé, T., Wu, C.-I., Hill, I. G., Kahn, A. (1999) Band alignment at organic-inorganic semiconductor interfaces: α -NPD and CuPc on InP(110). *Journal of Applied Physics*, 85(9), 6589, DOI:10.1063/1.370165
- [126] Bratina G., Vanzetti L., Sorba L., Biasiol G. (1994) Lack of band-offset transitivity for semiconductor heterojunctions with polar orientation: ZnSe-Ge (001), Ge-GaAs (001), and ZnSe-GaAs (001). *Physical Review B*, 50(16), 11723–11729. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.11723

8. Literatur

- [127] Wyltschew M. (2016). Sputtering einer isolierenden Al₂O₃-Schicht für einer Solarzelle der 3. Generation. Bachelorarbeit, Fachbereich SciTec, Ernst Abbe Hochschule Jena.
- [128] Qiao D., Yu L. S., Lau S. S., Redwing J. M., Lin J. Y., Jiang H. X. (2000) Dependence of Ni/AlGa_N Schottky barrier height on Al mole fraction. *Journal of Applied Physics*, 87(2), 801, DOI:10.1063/1.371944
- [129] Vasileska D. (2010) Empirical Pseudopotential Method: Theory and Implementation Details, Teaching Materials, Arizona State University, USA. 2010
- [130] Martienssen W., Warlimont H. (2005) Handbook of Condensed Matter & Materials Data. (W. Martienssen & H. Warlimont, Eds.), p. 669, Springer. ISBN: 3540443762
- [131] Vasil'ev V. P., Gachon, J.-C. (2006) Thermodynamic properties of InP. *Inorganic Materials*, 42(11), 1171–1175. DOI: 10.1134/S002016850611001X
- [132] Gavrichev K. S., Sharpataya G. A., Guskov V. N., Greenberg J. H., Feltgen T., Fiederle M., Benz K. W. (2002) Thermodynamic Properties of ZnTe in the Temperature Range 15-925 K. *Physica Status Solidi (B)*, 229(1), 133–135. DOI: 10.1002/1521-3951(200201)229:1<133::AID-PSSB133>3.0.CO;2-7
- [133] Bernick R. L., Kleinman L. (1970) Energy bands, effective masses and g-factors of the lead salts and SnTe. *Solid State Communications*, 8(7), 569–575. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90305-4
- [134] Willardson R. K., Beer A. C. (1970) Semiconductors and semimetals, Volume 5: Infrared Detectors. 1st ed. Academic Press Inc. p. 195, ISBN: 9780080863948
- [135] Allan G., Delerue C. (2004) Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals. *Physical Review B*; 70(24), 1-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.245321
- [136] Hossain M. S., Islam R., Shahjahan M., Khan K. A. (2008) Studies on the thermoelectric effect in semiconducting ZnTe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(11), 1114–1121. DOI: 10.1007/s10854-007-9483-2
- [137] Davami K., Weathers A., Kheirabi N., Mortazavi B., Pettes M. T., et al. (2013) Thermal conductivity of ZnTe nanowires. *Journal of Applied Physics*, 114(13), 134314. DOI: 10.1063/1.4824687
- [138] Nadenau V., Rau U., Jasenek A., Schock H. W. (2000) Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *Journal of Applied Physics*, 87(1), 584-593. DOI: 10.1063/1.371903
- [139] Konovalov I., Emelianov V., Linke R. (2016) Band agigment of type I at (100)ZnTe/PbSe interface. *AIP Advances* v.6, iss. 6, 065326. DOI: 10.1063/1.4955092
- [140] Kou P., Yang L., Chang C., He S. (2017). Improved Flexible Transparent Conductive Electrodes based on Silver Nanowire Networks by a Simple Sunlight Illumination Approach. *Nature Scientific Reports*. DOI: 10.1038/srep42052
- [141] Park J., Ouyang Z., Yan C., Sun K., Liu F., Green M. A., Hao X. (2017). Hybrid Ag Nanowire-ITO as Transparent Conductive Electrode for Pure Sulphide Kesterite Cu ZnSnS Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05776
- [142] Hajghassem H. S., Brown W. D., Luqman M. M. (1987). Stable ohmic contacts to Zinc Telluride. *Microelectronics Reliability*, 27(4), 677–684. DOI: 10.1016/0026-2714(87)90014-X

- [143] Tanaka T., Nishio M., Guo Q., Ogawa H. (2009). ZnTe-Based Light-Emitting Diodes Fabricated by Solid-State Diffusion of Al through Al Oxide Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(2), 22203. DOI: 10.1143/JJAP.48.022203
- [144] www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/basic.html
- [145] Bugajski M., Lewandowski W. (1985) Concentration-dependent absorption and photoluminescence of n-type InP. *J. Appl. Phys.* 57, 2, 521-530, DOI: 10.1063/1.334786
- [146] Jain S. C., Gregor J. M. M., Roulston D. J. (1990) Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors. *J. Appl. Phys.* 68, 7, 3747-3749, DOI: 10.1063/1.346291
- [147] Feenstra R. M. (1999) Comparison of electronic and mechanical contrast in scanning tunneling microscopy images of semiconductor heterojunctions. *Physica B: Condensed Matter*, 273-274, 796–802. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00507-4
- [148] Wang, Y., Yang, X., He, T. C., Gao, Y., Demir, H. V, Sun, X. W., Sun, H. D. (2013) Near resonant and nonresonant third-order optical nonlinearities of colloidal InP/ZnS quantum dots. *Applied Physics Letters*, 102, 2–5. DOI: 10.1063/1.4776702
- [149] Aspnes D. E., Studna A. A. (1983) Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B*, 27(2), 985–1009. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985
- [150] Pashinkin A. S., Malkova A. S., Mikhailova M. S. (2009) The heat capacity of indium phosphide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83(6), 1051–1052. DOI: 10.1134/S0036024409060338
- [151] Yamanaka B. Y. T., Tokonami M. (1985) The Anharmonic Thermal Vibration in ZnX (X = S, Se, Te) and Its Dependence on the Chemical-Bond Characters. *Nature*, 298–304. DOI: 10.1107/S010876818500218X
- [152] Hadni A., Claudel J., Steimer P. (1968) Spectres d'absorption et de réflexion, dans l'infrarouge lointain, de ZnSe, ZnTe et CdSe à basse température. *Physica Status Solidi (b)*, 26(1), 241–252. DOI: 10.1002/pssb.19680260125
- [153] Pfisterer F., Schock H. W. (1982) ZnTe-CdS thin film photovoltaic cells. *Journal of Crystal Growth*, 59(1-2), 432–439. DOI: 10.1016/0022-0248(82)90364-5
- [154] Buch F., Fahrenbruch A. L., Bube R. H. (1977) Photovoltaic properties of five II-VI heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 48(4), 1596–1602. DOI: 10.1063/1.323839
- [155] Arakawa A., Asahi T., Sato K. (2002) Growth and Characterization of Large Diameter ZnTe Single Crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 229(1), 11–14. DOI: 10.1002/1521-3951(200201)229:1<11::AID-PSSB11>3.0.CO;2-U
- [156] Swank R. (1967) Surface Properties of II-VI Compounds. *Physical Review*, 153(3), 844–849. DOI: 10.1103/PhysRev.153.844
- [157] Chu T. L., Chu S. S., Britt J., Ferekides C., Wu C. Q. (1991) Zinc telluride films by photoenhanced metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Electronic Materials*, 20(6), 483–488. DOI: 10.1007/BF02657830
- [158] Kowalski B., Orlowski B. (2005) Band Structure of Mn/ZnTe Studied by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Polonica-Series A*, 108(5), 735–740. PACS: 79.60.-i, 71.23.-k

8. Literatur

- [159] Zhang J., Chen P. C., Shen G., He J., Kumbhar A., Zhou C., Fang J. (2008) p-type field-effect transistors of single-crystal zinc telluride nanobelts. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47, 9469–9471. DOI: 10.1002/anie.200804073
- [160] Singh J. (1993) *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, p. 840, McGraw-Hill, ISBN: 978-0070576070
- [161] ZnTe Single Crystals, Datenblatt Apr. 2012. JX Nippon Mining & Metals Europe GmbH, Compound Semiconductor Department
- [162] Slack G. A. (1972) Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by Fe²⁺ Impurities. *Physical Review B*, 6(10), 3791–3800. DOI: 10.1103/PhysRevB.6.3791
- [163] Gaponenko S. V. (2010) Introduction to Nanophotonics. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53), p. 255, DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004
- [164] Li H. H. (1984) Refractive index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 13(1984), 103–150. DOI: 10.1063/1.555705
- [165] Springholz G., Bauer G. (2007) Molecular beam epitaxy of IV–VI semiconductor hetero- and nano-structures. *Physica Status Solidi (b)*, 244(8), 2752–2767. DOI: 10.1002/pssb.200675616
- [166] Dalven R. (1969) A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. *Infrared Physics*, 9(4), 141–184. DOI: 10.1016/0020-0891(69)90022-0
- [167] Preier H. (1979) Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers. *Applied Physics*, 20(3), 189–206. DOI: 10.1007/BF00886018
- [168] Wei S.-H., Zunger, A. (1997) Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides. *Physical Review B*, 55(20), 13605–13610. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.13605
- [169] Nimtz G., Schlicht, B. (1983) Narrow-Gap Lead Salts. *Narrow-Gap Semiconductors* (Vol. 98), p. 36. DOI: 10.1007/BFb0044919
- [170] Ma W., Luther J. M., Zheng H., Wu Y., Alivisatos A. P. (2009) Photovoltaic devices employing ternary PbS_xSe_{1-x} nanocrystals. *Nano Letters*, 9(4), 1699–703. DOI: 10.1021/nl900388a
- [171] Scanlon W. W. (1959) Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 8, 423–428. DOI: 10.1016/0022-3697(59)90379-8
- [172] Svane A., Christensen N. E., Cardona M., Chantis A. N., van Schilfgaarde M., Kotani T. (2010) Quasiparticle self-consistent GW calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band structure and pressure coefficients. *Physical Review B*, 81(24), 245120. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245120
- [173] Tomaev V. V., Miroshkin V. P., Gar'kin L. N., Tikhonov P. A. (2005) Dielectric Properties and Phase Transition in the PbSe + PbSeO₃ Composite Material. *Glass Physics and Chemistry*, 31(6), 812–819. DOI: 10.1007/s10720-005-0130-9
- [174] Allgaier R. S., Scanlon W. W., 1958. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2°K. *Physical Review*, 111(4), 1029–1037. DOI: 10.1103/PhysRev.111.1029
- [175] Suraj Joottu Thiagarajan B. E. (2007) Thermoelectric Properties of Rare-Earth Lead Selenide Alloys and Lead Chalcogenide. Thesis Master of Science. Ohio State University.

- [176] Upadhyaya K. S., Yadav M., Upadhyaya G. K. (2002) Lattice Dynamics of IV–VI Ionic Semiconductors: An Application to Lead Chalcogenides. *Physica Status Solidi (b)*, 229(3), 1129–1138. DOI: 10.1002/1521-3951(200202)229:3<1129::AID-PSSB1129>3.0.CO;2-6
- [177] Springer Materials, Landolt-Börnstein - Material Data Base. (2010) Lead selenide (PbSe). property: crystal structure, lattice parameters, thermal expansion PbSe.60, 157–176. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. DOI: 10.1111/j.1467-9922.2010.00586.x
- [178] Hadis M., Ümit Ö. (2009) General Properties of ZnO. In *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Berlin, Germany: Wiley-VCH, Berlin. ISBN: 9783527408139
- [179] Karzel H., Potzel W., Köfferlein M., Schiessl W., Steiner M., Hiller U., et al. (1996) Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17), 11425–11438. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.11425
- [180] Iwanaga H., Kunishige A., Takeuchi S. (2009) Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals. *Journal of Materials Science*, 35(10), 2451–2454. DOI: 10.1023/A:1004709500331
- [181] Kim J. H., Li X., Wang L.-S., de Clercq H. L., Fancher C. A., Thomas O. C., Bowen K. H. (2001) Vibrationally Resolved Photoelectron Spectroscopy of MgO - and ZnO - and the Low-Lying Electronic States of MgO, MgO -, and ZnO. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(23), 5709–5718. DOI: 10.1021/jp010331d
- [182] Hanada T. (2009) Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials. In *Oxide and Nitride Semiconductors* (pp. 1–19). Springer. DOI: 10.1007/978-3-540-88847-5_1
- [183] Bond W. L. (1965) Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals. *Journal of Applied Physics*, 36(5), 1674–1677. DOI: 10.1063/1.1703106
- [184] Srikant V., Clarke D. (1998) On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(1998), 5447. DOI: 10.1063/1.367375
- [185] Lin, W., Chen, D., Zhang, J., Lin, Z., Huang, J., Li, W., et al. (2009) Hydrothermal growth of ZnO single crystals with high carrier mobility. *Crystal Growth & Design*, 9(10), 4378–4383. DOI: 10.1021/cg900339u
- [186] Ibach H. (1969) Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (II). *Physica Status Solidi (b)*, 33(1), 257–265. DOI: 10.1002/pssb.19690330124
- [187] Robie R. A., Haselton H. T., Hemingway B. S. (1989) Heat capacities and entropies at 298.15 K of MgTiO₃ (geikielite), ZnO (zincite), and ZnCO₃ (smithsonite). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 21(7), 743–749. DOI: 10.1016/0021-9614(89)90058-X
- [188] McNaught A. D., Wilkinson A. (1997) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford. ISBN 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook
- [189] Nguyen D.-T., Lombez L., Gibelli F., Boyer-Richard S., Le Corre A., et al. (2018) Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature. *Nature Energy*, 3, 236–242. DOI: 10.1038/s41560-018-0106-3
- [190] Konovalov I., Ploss B. (2019) Modeling of hot carrier solar cell with semi-infinite energy filtering. *Solar Energy*, 185, 59-63. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.050

9 Appendix

In den folgenden Tabellen sind die für die vorliegende Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften von Indiumphosphid (InP), Zinktellurid (ZnTe), Bleiselenid (PbSe) bzw. Zinkoxid (ZnO) zusammengefasst. Diese Datensammlung ist nicht vollständig und wurde im Rahmen und für das Ausführen der vorliegenden Arbeit vorgenommen. Zudem wurden in einigen Quellen die Messbedingungen nicht klar und deutlich oder so komplex bzw. umfangreich ausgedrückt, dass sich deren Beschreibung nicht in einer kompakten Form auflisten lässt. Einige Funktionen wurden nach Bedarf des Autors digitalisiert. Für alle unten präsentierten Daten wurden die Quellenverweise eingetragen. Bitte nutzen Sie für Ihre Datenmanipulationen nur die Originalquellen!

Tabelle A1 Physikalische Eigenschaften von Indiumphosphid (InP)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Gruppe	<i>III-V, direktes</i>	[131]
Kristallstruktur	<i>Zinkblende, Raumgruppe: $F\bar{4}3m$</i>	[144]
Gitterkonstante, Å	<i>5.8687</i>	291,15 K [131]
	<i>1,344</i>	300 K [54]
Bandlücke, eV	$1,421 - \frac{4,9 \cdot 10^{-4}}{(T + 327)}$	eigenleitender Monokristall, 0 K < T < 800 K [54]
	$\approx 22,5 \cdot 10^{-9} N_n^{1/3}$	n-type, 15 K < T < 300 K [146]
	$3,38 \cdot 10^{-12} N_p^{1/2} + 10,3 \cdot 10^{-9} N_p^{1/3} + 4,43 \cdot 10^{-7} N_p^{1/4}$	p-type, 0 K < T < 800 K [147]
Elektronenaffinität, eV	<i>4,38</i>	[54]
Austrittsarbeit, eV	<i>5,05</i>	[148]
Bohr-Radius, nm	<i>15</i>	[149]
Absorptionskoeffizient, cm ⁻¹	<i>30861</i>	[150]
Eff. Zustandsdichte, cm ⁻³	$N_{VB} \approx 2,2 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	[54]
	$N_{LB} \approx 1,1 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	
Eff. Masse der Ladungsträger, Anteil von 9,11x10 ⁻³¹ kg	$m_e^* = 8,08(10) \cdot 10^{-2}$	0 K [131]
	$m_e^* = 7,3 \cdot 10^{-2}$	300 K [131]
	$m_h^* = 0,6$	300 K [145]
Ladungsträgerbeweglichkeit, cm ² /V s	$\mu_e = 0,54 \cdot 10^4$	[72]
	$\mu_h = 0,02 \cdot 10^4$	

9 Appendix

Tabelle A1 (Fortsetzung) Physikalische Eigenschaften von Indiumphosphid (InP)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Ladungsträgerkonzentration, cm ⁻³	$1,3 \cdot 10^7$	intrinsischer Werkstoff [54]
Wärmeleitfähigkeit, W/m K	680	n-eigenleitender Monokristall [63]
Brechzahl, a. u.	3,456	Ausrichtung <100>, eigenleitender Kristall, 300 K [150]
Extinktionskoeffizient, a. u.	0,203	[150]
Phononenenergie, eV	$E_{LO} = 42,59 \cdot 10^{-3}$	im Γ -Punkt [131]
	$E_{TO} = 38,04 \cdot 10^{-3}$	
	$E_{LA} = 22,99 \cdot 10^{-3}$	im X-Punkt [131]
	$E_{TA} = 8,48 \cdot 10^{-3}$	
Seebeck-Koeffizient, V/K	$-595 \cdot 10^{-6}$	n-eigenleitender Monokristall [63]
Wärmekapazität, J/mol K	$53,69 - 15,7 \cdot T - 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	350 K < T < 750 K [151]

Tabelle A2 Physikalische Eigenschaften von Zinktellurid (ZnTe)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Gruppe	<i>II-V, direktes</i>	
Kristallstruktur	<i>Zinkblende, Raumgruppe: $F4\bar{3}m$</i>	[64]
Gitterkonstante, Å	6,0882	300 K [152]
	6,1037	300 K [130]
	$6,1015 + 5,157 \cdot 10^{-5}T + 8,2728 \cdot 10^{-9}T^2$	273 K < T < 723 K [153]
Bandlücke, eV	2,35	300 K, im Γ_{8v} - & Γ_{6c} -Punkten [131]
	2,26	intrinsische & Cu-dotierte Schichten, 77 °K < T < 300°K [154]
	2,26	p-type, 0 K < T < 800 K [155]
	2,26	p-dotierte <110> Monokristalle mit $C_p \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ [156]
	2,23	Vakuum gespalteter <110> p-dotierter Monokristall mit $C_p \sim 10^{14}/\text{cm}^3$ [157]

9 Appendix

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Elektronenaffinität, eV	3,5	[158]
	3,53	Vakuum gespalteter <110> p-dotierter Monokristall mit $C_p \sim 10^{14}/\text{cm}^3$ [157]
	3,73	p-type, 0 K < T < 800 K [155]
Austrittsarbeit, eV	5,43	[158]
Bohr-Radius, nm	6,2	[159]
Absorptionskoeffizient, cm^{-1}	$2,0 \cdot 10^4$	Dünnschicht, Cu-dotiert, $\rho = 1 \Omega \text{ cm}$, $2,0 \text{ eV} < E < 2,6 \text{ eV}$ [154]
Eff. Zustandsdichte, cm^{-3}	$N_{VB}^{SL} = 0,67$	schwerere Löcher [130]
	$N_{VB}^{LL} = 0,159$	leichtere Löcher [130]
Eff. Masse der Ladungsträger (Anteil von $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)	$m_e^* = 0,122$	3,5 K [131]
	$m_e^* = 0,2$	300 K [160]
	$m_e^* = 0,117$	[130]
	$m_h^* = 0,6$	[131]
Ladungsträgerbeweglichkeit, cm^2/Vs	$\mu_e = 340 \cdot 10^4$	[160]
	$\mu_h = 100 \cdot 10^4$	
Ladungsträgerkonzentration, cm^{-3}	$N_h = 1 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{18}$	Van-der-Pauw-Methode [161]
Wärmeleitfähigkeit, W/m K	0,18	300 K [131,161]
Phononenenergie, eV	$E_{LO} = 25,46 \cdot 10^{-3}$	im Γ -Punkt [131]
	$E_{TO} = 21,92 \cdot 10^{-3}$	
	$E_{LA} = 17,74 \cdot 10^{-3}$	im X-Punkt [131]
	$E_{TA} = 6,7 \cdot 10^{-3}$	
Brechzahl, a. u.	2,72	6200 nm [131]
	3,0	880 nm [163]
	3,56	405 nm [64]
	$n(\lambda) = \sqrt{9,92 + \frac{0,4253}{\lambda^2 - 0,377662} + \frac{8414,13}{\lambda^2 - 56,52}}$	[164]

9 Appendix

Tabelle A2 (Fortsetzung) Physikalische Eigenschaften von Zinktellurid (ZnTe)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Seebeck-Koeffizient, V/K	$2,7 \cdot 10^{-3}$	353 K, Dünnschicht, 250 nm dick [137]
	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
	$\left(A + \frac{E_f + E_v}{k_B T}\right) \frac{k_B T}{q}$	A = 1 im Fall der Streuung an opt. Phononen [137]
Th. Ausdehnungskoeffizient, Å/K	$8,33 \cdot 10^{-6}$	[130]
Wärmekapazität, J/mol K	$48,828 + 62,9227 \cdot 10^{-4} \cdot T - 6,8451 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$	0 K < T < 1500 K [133]

Tabelle A3 Physikalische Eigenschaften von Bleiselenid (PbSe)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Gruppe	<i>II-VI, direkt</i>	[112, 165]
Kristallstruktur	<i>Kubisch, Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$</i>	
Gitterkonstante, Å	$6,1213$	298 K [112]
	$6,124$	300 K [166, 164]
	$6,101 + 8,88 \cdot 10^{-5} T + 1,17 \cdot 10^{-7} T^2$	0 K < T < 600 K [65]
Bandlücke, eV	$0,278$	300 K [52]
	$0,125 + (4 \cdot 10^{-4} + 2,56 \cdot 10^{-7} T^2)^{1/2}$	eigenleitender Monokristall, 0 K < T < 600 K [167, 168]
	$0,125 + 5,06 \cdot 10^{-4} T$	0 K < T < 400 K [169]
Elektronenaffinität, eV	$4,21$	polykristalline Schichten [123, 124]
Austrittsarbeit, eV	$4,26$	polykristalline Schichten [123, 124]
Bohr-Radius, nm	47	[170]
Ladungsträgerkonzentration, cm ⁻³	$C_n = 10^{17} - 5 \cdot 10^{17}$	n-dotierter Monokristall [173]
	$C_i = 3,5 \cdot 10^{18}$	323 K, eigenleitender Monokristall [53]
	$C_i = 3,7 \cdot 10^{18}$	eigenleitender Monokristall [175]

9 Appendix

Tabelle A3 (Fortsetzung) Physikalische Eigenschaften von Bleiselenid (PbSe)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Wärmeleitfähigkeit, W/m K	1,52	300 K [65]
	$1.10999 \cdot 10^{18} + 3.31336 \cdot 10^{14}T - 4.56921 \cdot 10^{11}T^2 + 1.46688 \cdot 10^8T^3 - 15787.48016T^4$	1500 K < T < 3500 K [166]
	2,52	summierter Wert, eigenleitender Kristall [175]
Spez. Widerstand, Ω cm	$2,57 \cdot 10^{-3}$	eigenleitender Monokristall [175]
Brechzahl, a. u.	$\left(\frac{21,1 \cdot \lambda}{\lambda^2 - 1,37^2} - 1 \right)^{1/2}$	einkristalline epitaxiale Schicht, 77 K < T < 300 K [115]
Seebeck-Koeffizient, V/K	$+212 \cdot 10^{-6}$	eigenleitender Monokristall [175]
Wärmekapazität, J/mol K	$43.46 + 27.86 \cdot 10^{-3}T^{-3} - 21.73 \cdot 10^{-6}T^2 + 92.57 \cdot 10^{-10}T^3$	Monokristall, 5 K < T < 300 K [151]
Phononenergie, eV	$E_{LO} = 1,65 \cdot 10^{-2}$	293 K, eigenleitender Kristall [166]
	$E_{TO} = 5,50 \cdot 10^{-3}$	
	$E_{LA} = 4,0 \cdot 10^{-2}$	komplexe Modellierung anhand der experimentellen Daten von anderen Autoren [176]
	$E_{TA} = 6,0 \cdot 10^{-2}$	
Th. Ausdehnungskoeffizient, $\text{\AA}/\text{K}$	$18 \cdot 10^{-6}$	Experimentelle Daten 0 K < T < 350 K aus [177]
	$\alpha(T) = 6,101 + T \cdot 8,88 \cdot 10^{-5} + T^2 \cdot 1,17 \cdot 10^{-7}$	komplexe Modellierung anhand der experimentellen Daten von anderen Autoren [65]

9 Appendix

Tabelle A4 Physikalische Eigenschaften von Zinkoxid (ZnO)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Gruppe	II-VI	[178]
Kristallstruktur	Wurtzit, Raumgruppe: $C_{6v}^4-P6_3mc$	[178]
Gitterkonstante, Å	$a = 3,2496(6)$	[179]
	$c = 5,204(20)$	
	$a(T) = 3,2468 + 0,623 \cdot 10^{-5}T + 12,94 \cdot 10^{-9}T^2$	200 K < T < 1400 K [180]
	$c(T) = 5,2042 + 0,522 \cdot 10^{-5}T + 12,13 \cdot 10^{-9}T^2$	
Elektronenaffinität, eV	2,088	[181]
	4,57	[157]
Bandlücke, eV	3,437	6 K [182]
	3,37	300 K [118]
	$3,437 + \frac{5,5 \cdot 10^{-4}T^2}{T + 900}$	0 K < T < 800 K [178]
Brechzahl, a. u.	$\left(2,81418 + \frac{0,87968 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 + 0,30422} - 0,00711 \cdot \lambda^2\right)^{1/2}$	Monokristall, 300 K [183]
Austrittsarbeit, eV	4,68	[157]
	4,5	
Bohr-Radius, nm	24,2	H-ähnlich [178]
	14,5	Pollmann-Büttner-Kane [178]
Absorptionskoeffizient, cm ⁻¹	$62,63981 + 562,44982 \cdot \exp\left(\frac{400 - \lambda}{4,55152}\right) + 424,6027 \cdot \exp\left(\frac{400 - \lambda}{63,32198}\right)$	[184]
Eff. Masse (Anteil von $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg)	$m_{e }^* = 0,24$	Monokristall [178]
	$m_{e_{\perp}}^* = 0,28$	
	$m_{hh }^* = m_{hh_{\perp}}^* = m_{lh }^* = m_{lh_{\perp}}^* = 0,59$	

9 Appendix

Tabelle A4 (Fortsetzung) Physikalische Eigenschaften von Zinkoxid (ZnO)

Eigenschaft, Einheiten	Wert / Funktion	Bedingungen [Quelle]
Ladungsträgerbeweglichkeit, cm ² /Vs	$0,15394 - 6,33161 \cdot 10^{-4}T + 2,43351 \cdot 10^{-8}T^2 + 2,16449 \cdot 10^{-9}T^3$	Monokristall, 80 K < T < 300K [185]
Wärmeleitfähigkeit, W/m K	0,46	unter Formier-Gas geglüht [178]
	1,35	unter Luft geglüht [178]
	0,54	300 K [162]
Th. Ausdehnungskoeffizient, Å/K	$\alpha_{ }(300\text{ K}) = 29,2$ $\alpha_{\perp}(300\text{ K}) = 47,5$	Monokristall, experimentelle Daten für 9 K < T < 800 K [186]
Wärmekapazität, J/mol K	$53,999 + 7,851 \cdot 10^{-4}T - 5,868 \cdot 10^5 T^{-2} - 127,5T^{-1/2} + 1,9376 \cdot 10^{-6}T^2$	Geglühter grobkörniger Sand, 250 K < T < 1800 K [187]
Phononenergie, eV	$E_{LO} = 7,28 \cdot 10^{-2}$	Monokristall [182]
	$E_{TO} = 5,10 \cdot 10^{-2}$	
Seebeck-Koeffizient, V/K	$-67 \cdot 10^{-6}$	ZnO:Al Dünnschicht, unter 550 K [50]
	$-139,23177 + 0,07685T - 0,00648T^2 + 4,33156 \cdot 10^{-5}T^3 - 1,27 \cdot 10^{-7}T^4 + 1,9001 \cdot 10^{-10}T^5 - 1,41415 \cdot 10^{-13}T^6 + 4,14671 \cdot 10^{-17}T^7$	gesinterte Pulverkeramik [64]